

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 873200 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 873200

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

C08L 23/06

C04B 16/04

C09K 5/06

C08J 3/24

C08J 3/28

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 23.09.1986

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 21.07.1987

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 21.07.1987

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 23.09.1986 PCT/US1986/001998
International ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuokeus - Prioritet - Priority

22.11.1985 US 801127

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • University of Dayton, 300 College Park Avenue, Dayton Ohio, TOWN UNKNOWN, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Salyer, Ival O., United States, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Faasimuutosmateriaalia sisältäviä polyetyleenikomposiitteja.

Polyetylenkompositer innehållande fasförändringsmaterial.

Faasinmuutosmateriaalia sisältäviä polyeteenikomposiitteja

Tämä keksintö koskee raetta tai levyä, joka on hyödyllinen lämpö-energian varastoinnissa ja tarkemmin sanoen raetta tai levyä, joka on muodostettu silloitetusta polyeteenistä ja jossa on suoraketjuista, kiteistä alkyyliliivilivetyä.

Suuri mielenkiinto kohdistuu faasinmuutokseen perustuviin lämpöenergian varastointisysteemeihin johtuen niiden luontaisesta kyvystä varastoida ja vapauttaa suuria määriä lämpöä ympäristöönsä, kun lämpötilat laskevat ennalta määrättyjen tasojen alle tai ylittävät ne. Näillä systeemeillä on erityistä mielenkiintoa arkkitehtuuri- ja rakennusaloilla, joilla taistelu ilmastoa vastaan ja siihen liittyvä energian kulutus on eräs pääseikoista rakennusten suunnittelussa ja materiaalivalinnassa.

Valikoimaa rakennusmateriaaleja ja tekniikoita, kuten rakenneelementtejä, joihin sisältyy faasinmuutosmateriaaleja, on aikaisemmin käytetty varastoimaan lämpöä tai kylmää ja alentamaan siten energiakustannuksia. Faasinmuutosmateriaaleja on esimerkiksi lisätty betoniin siten, että ylimääräinen energia siihen nähden, joka tarvitaan sopivien olosuhteiden saamiseen, luontaisesti absorboituu ja vapautuu vaadittaessa sopivan lämpötila-alueen ylläpitämiseksi. Niinpä talvikuukausina rakennusten betoniseiniin tai -lattioihin lisätyt faasinmuutosmateriaalit absorboivat aurinkoenergiaa valoisina tunteina ja vapauttavat sitä sisätilaan yöllä, kun lämpötilat laskevat. Kesäkuukausina samat faasinmuutosmateriaalit, johtuen niiden termostaattisesta luonteesta, varastoivat kylmyyttä absorboimalla kylmää yöilmasta ja vapauttamalla sitä päivän aikana.

Faasinmuutosmateriaaleja sisältävät betonimateriaalit ovat toivotumpia kuin elementit, jotka varastoivat vain vapaan lämmön, sillä niillä on suurempi energian varastointikyky, minkä lisäksi ne absorboivat ja vapauttavat suuren määrän energiaa hyvin kapealla lämpötila-alueella.

Faasinmuutosmateriaali käyttää sidotun sulamislämpönsä lämmön varastointiin. Sidottu sulamislämpö on oleellisesti suurempi kuin materiaalin vapaa lämpökapasiteetti. Toisin määriteltynä se energiamäärä, jonka materiaali absorboi sulaessaan tai vapauttaa jähmettyessään, on paljon suurempi kuin energiamäärä, jonka se absorboi tai vapauttaa sen lämpötilan noustessa tai laskiessa 1°C . Sulaessaan tai jähmettyessään faasinmuutosmateriaali absorboi ja vapauttaa painoyksikköä kohti oleellisesti enemmän energiaa kuin vapaata lämpöä varastoiva materiaali, joka lämmitetään tai jäädytetään samalle lämpötila-alueelle. Päinvastoin kuin vapaata lämpöä varastoiva materiaali, joka absorboi ja vapauttaa energiaa olennaisen tasaisesti laajalla lämpötila-alueella, faasinmuutosmateriaali absorboi ja vapauttaa suuren määrän energiaa sen sulamis/jähmettymispisteen läheisyydessä. Sidotun varastointikapasiteettinsa lisäksi faasinmuutosmateriaalit varastoivat ja vapauttavat myös vapaata energiaa. Näin ollen faasinmuutosmateriaaleissa olevaa sidottua varastoa kartuttaa aina suuressa määrin niiden vapaa varastointikapasiteetti. Tämä etu saatetaan hyvään käyttöön rakennuksissa, joissa tila on etusijalla ja energian varastointia ja vapautumista vaaditaan hyvin kapealla mukavuusalueella.

Jo pitkään on tiedostettu, että tehokkaalla faasinmuutosaineella, joka kykenisi varastoimaan ja vapauttamaan lämpöenergiaa lämpötila-alueella $10-65^{\circ}\text{C}$, ja jota voitaisiin taloudellisesti liittää betoniin, olisi laajaa käyttöä moniin lämmitys- ja jäädytyssovellutuksiin, kuten aurinkoenergian suhteen passiivisiin kohteisiin, siltakansien jäänsulatukseen jne.

Faasinmuutosmateriaalien suoraan betoniin liittämisen laajaa hyväksikäyttöä ei ole saavutettu, koska faasinmuutosmateriaali vaikuttaa haitallisesti betonin fysikaalisiin ominaisuuksiin. Faasinmuutosmateriaalien suora liittäminen betoniin huonontaa lujuusominaisuuksia. Näin ollen sitä betonin silloittumisasetta, joka vaaditaan optimi fysikaalisten ominaisuuksien saavuttamiseen, ei saavuteta faasinmuutosmateriaalin ollessa suoraan läsnä.

On ehdotettu kapseloitavaksi faasinmuutosmateriaalit rakeisiin, jotka liitetään betoniin yms. US-patentissa 4 504 402, selostetaan kapseloitua faasinmuutosmateriaalia, joka on valmistettu muodostamalla kuori tiivistetyssä jauhemuodossa olevan faasinmuutoseoksen ympärille. Nämä rakeet ovat kuitenkin verrattain kalliita valmistaa.

Tämä keksintö kohdistuu komposiittiin, joka on hyödyllinen lämpöenergian varastoinnissa. Komposiitti on valmistettu silloitettusta polyeteenistä, johon on lisätty suoraketjuista alkyylihiilivetyä faasinmuutosmateriaaliksi. Tämän keksinnön erään toteutusmuodon mukaisesti komposiitti on rae, joka on sopiva liitettäväksi betoniin rakennusmateriaaleissa yms. Toisen toteutusmuodon mukaisesti komposiitti on levymateriaali, joka on hyödyllinen seinä- tai lattiapäällysteenä. Polyeteeni on edullisesti suuritiheyksistä polyeteeniä, vaikka matalatiheyksiset polyeteenit voivat myös olla käyttökelpoisia.

Tämän keksinnön tarkempi toteutusmuoto perustuu rakeeseen, joka on hyödyllinen lämpöenergian varastoinnissa ja joka on valmistettu suuritiheyksisestä tai matalatiheyksisestä polyeteenistä ja johon on absorboitu suoraketjuista, kiteistä alkyylihiilivetyä, jota polyeteeniä on silloitettu siinä määrin, että sanottu rae säilyttää muotonsa (muotostabiilisuus) lämmitettäessä ja kykenee samanaikaisesti absorboimaan vähintään 10 paino-% ja edullisesti vähintään 50 paino-% sanottua suoraketjuista, kiteistä alkyylihiilivetyä.

Tämän keksinnön toinen toteutusmuoto koskee lämmönvarastointimateriaalia, joka koostuu ei-polymeerisesta sementtipitoisesta matriisista, johon on dispergoitu faasinmuutosmateriaalia sisältäviä rakeita, jotka rakeet on muodostettu suuritiheyksisestä tai matalatiheyksisestä polyeteenistä, jota polyeteeniä on silloitettu siinä määrin, että sanotut rakeet ovat muotostabiileja ja samanaikaisesti kykenevät absorboimaan vähintään 10 paino-% ja edullisesti vähintään 50 paino-% sanottua suoraketjuista alkyylihiilivetyä.

Edullisessa toteutusmuodossa komposiitissa oleva alkyylihiilivety koostuu yhdestä tai useammasta kiteisestä suoraketjuisesta alkyylihiililivedystä, jossa on 14 tai useampia hiiliatomeja ja jonka sulamislämpö on vähintään 126 J/g. Alkyylihiililivedyn sulamis- ja jähmettymispiste on välillä 4,5-35°C ja edullisesti 18-24°C.

Tämän keksinnön komposiitit ovat hyödyllisiä lämpöenergian varastoinnissa.

Tämän keksinnön rakeet voidaan muodostaa käyttäen kaupallisesti saatavia suuritiheyksisen tai matalatiheyksisen polyeteenin rakeita lähtökomponenttina. Termiä "suuritiheysinen polyeteeni" käytetään tässä kuten sitä käytetään alalla ts. viittaamaan polyeteeniin, jonka tiheys vaihtelee välillä n. 0,940-0,970 g/cm³. Termi "matalatiheysinen polyeteeni" viittaa polyeteeneihin, joiden tiheys vaihtelee välillä 0,910-0,940 g/cm³. Tyypillisiä esimerkkejä eräistä kaupallisesti saatavista suuritiheyksisistä polyeteenirakeista, jotka ovat hyödyllisiä tässä keksinnössä, ovat Alathon 7040 ja Alathon 7050, valmistaja E.I. Du Pont; Marlex 6006, valmistaja Phillips Petroleum; LS-556, valmistaja U.S. Industrial Chemicals Co; ja Gulf Oil Co.-yhtiön rakeet 9606. Matalatiheyksiset polyeteenit muodostavat kiteisten alkyylihiililivetyjen kanssa pehmeämpiä kumimaisempia komposiitteja, jotka ovat jonkin verran vähemmän toivottuja johtuen niiden pienemmästä puristuslujuudesta.

Tässä keksinnössä käytettyjen rakeiden suurin dimensio voi vaihdella n. 1 mikronista 2,0 mm:iin ja vaihtelee edullisesti välillä n. 0,6-1,2 mm. Vaikka erilaisia muotoja voidaan käyttää, rakeet ovat tyypillisesti pallon tai sylinterin muotoisia, vaikka pitkänomaisia hiukkasia tai kuutioita voidaan myös käyttää.

Levyt, jotka ovat hyödyllisiä tämän keksinnön seinä- tai lattiapäällysteinä, ovat tyypillisesti n. 1,5-6,0 mm paksuja.

Ennen alkyylihiilivedyn absorboitumista polyeteenirakeet ja levyt silloitetaan muotostabiilisuuden antamiseksi niille. Tunnetaan erilaisia menetelmiä polyeteenin silloittamiseksi. Gamma- ja elektronisäteily ovat sopivimpia ja tämän vuoksi etusijalla olevia silloitusmenetelmiä.

Tässä keksinnössä käytetty elektroni- tai gammasäteilyannos on tyypillisesti n. 2-12 megaradia ja edullisesti n. 6-10 megaradia. Säteilytysannos on säädettävä edellä mainituilla alueilla kulloinkin käytetylle rakeelle tai levyille.

Edellä mainituilla alueilla olevalla säteilytysannoksella ei osoittaudu olevan merkittävää vaikutusta polyeteenin sulamispisteeseen, mutta se vaikuttaa selvästi sen kykyyn absorboida faasinmuutosmateriaalia ja sen termiseen muotostabiilisuuteen. On olennaista, että valitaan säteilytysannos, joka silloittaa polyeteeniä riittävästi tehdäkseen sen termisesti muotostabiiliksi. Ellei rakeita silloiteta riittävästi, ne voivat sulaa osittain yhteen tai liueta lämmitysprosessin aikana, jolloin alkyylihiilivetyä oleva faasinmuutosmateriaali imeytetään siihen tai myöhemmin sen lämmitessä lämpöenergian varastointilaitteessa. Samanaikaisesti rakeita ja levyjä ei voida silloittaa niin voimakkaasti, että ne eivät absorboi faasinmuutosmateriaalia.

Yleisesti silloitettaessa raetta tai levyä termisen muotostabiilisuuden ja faasinmuutosmateriaalin absorboimiskyvyn välillä vallitsee riippuvuus. On valittava säteilytysannos, joka saa aikaan halutuimman tasapainon näiden kahden ominaisuuden ts. termisen muotostabiilisuuden ja alkyylihiilivedyn suuren absorptiokapasiteetin välillä.

Silloitetun matriisin termistä muotostabiilisuutta voidaan tutkia asettamalla näyte siitä 145-165°C:ssa olevaan refluksoivaan etyleeniglykoliin ja tarkastelemalla sen tarttuvuutta. Matriisin tulee olla muotostabiili, ts. olennaisesti tarttumaton tai takertumaton aina n. 150°C:een saakka.

Kun Alathon 7040-rakeet saavat 2-4 megaradin kokonaisannoksen, ne sulavat yhdeksi massaksi 2,5 tunnissa 145-165°C:ssa eivätkä ole sopivia lämpöenergian varastointiväliaineeksi. 6 megaradin annoksella ne voivat tarttua yhteen 72 tunnin kuluttua, mutta massa on helppo murentaa ja rakeet ovat hyödyllisiä faasinmuutosmateriaalina. 8 megaradin ja suuremmilla altistuksilla rakeet pysyvät vapaasti valuvina. Samantapaiset tulokset saadaan Marlex 6006-rakeilla, vaikka rakeet, jotka vastaanottavat 8 megaradin säteilyannoksen, tarttuvat kosketuskohdistaan 3 tunnin kuluttua 165°C:ssa refluksoivassa etyleeniglykolissa. USI LS-630-rakeet vaativat 10-12 megaradin annoksia ennen kuin ne ovat termisesti riittävän muotostabiileja ollakseen hyödyllisiä varastoväliaineena. Gulf Oil-9606-rakeet tarttuvat hieman 96 tunnin kuluttua 165°C:ssa, kun ne altistetaan 4 megaradin annoksille, mutta pysyvät olennaisesti vapaasti valuvina 8 megaradin ja suuremmilla annoksilla.

Silloitettu, suuritiheysinen polyeteenimatriisi, joka muodostaa tämän keksinnön komposiitteja, voidaan karakterisoida myös geelipitoisuuden avulla, joka on vähintään 10 % ja edullisemmin vähintään 30 %. Sulavirtauksen vastustuskyky tai terminen virtausstabiilisuus on verrannollinen silloitetun materiaalin geelipitoisuuteen. Lopullinen geelipitoisuus vaihtelee käytetyn suuritiheysisen polyeteenin mukaan; tuotteesta riippuen voidaan saavuttaa 30-50 %:n ja jopa 90 %:n geelipitoisuuksia.

Rakeiden ja levyjen kyky absorboida faasinmuutosmateriaalia on yhtä tärkeä kuin niiden muotostabiilisuus ja se on myös otettava huomioon valittaessa optimi säteilyannosta. Esimerkiksi nämä materiaalit voidaan silloittaa tilaan, jossa ne ovat muotostabiileja, mutta ne eivät ole toivottavia lämpöenergian varastointiin johtuen niiden pienestä kapasiteetista faasinmuutosmateriaalin suhteen. Tämän keksinnön mukaisesti silloitusaste säädetään niin, että rae tai levy kykenee absorboimaan vähintään 10 paino-% ja edullisesti vähintään 50 paino-% faasinmuutosmateriaalia.

Kun elektronisädetä käytetään silloitukseen, haluttu säteilytysannos voidaan saavuttaa erilaisilla elektronisädejännitteen ja sädevirran yhdistelmillä. On havaittu, että näiden olosuhteiden on oltava alueilla, jotka ovat yli n. 500 000 voltia ja n. 3-33 mA, rakeiden tai levyjen tasaiseksi silloittamiseksi ja halutun termisen muotostabiilisuuden ja faasinmuutosmateriaalin absorptiokyvyn saavuttamiseksi. Tavallisesti käytetään suurinta käytettävissä olevaa sädepotentiaalia, joka on tyypillisesti 3-5 miljoonaa voltia. Jos potentiaali on yli 10 miljoonaa voltia, jäännössäteilystä tulee ongelma. Tämän vuoksi tässä keksinnössä hyödylliset sädepotentiaalit vaihtelevat välillä n. 500 000 - 10 miljoonaa voltia.

Rakeita silloitettaessa raakerroksen paksuus ja elektronisuihkun poikki kulkevan kerroksen nopeus on säädettävä varmistamaan, että rakeet saavat edellä mainitun säteilytysannoksen. Suulakepuristetun levyn kyseessä ollen levyn paksuus ja sen nopeus määräävät säteilytysannoksen.

Säteilytysannos voidaan ilmaista yhtälöllä:

$$D = 36 \text{ FiFe IV}/(t \text{ A/T})$$

jossa Fi ja Fe ovat sädevirran ja säde-energian hyötysuhteet; I on sädevirta; V on sädepotentiaali; t on kerroksen syvyys yksiköissä g/cm²; ja A/T on läpi kulkenut pinta-ala yksiköissä cm²/h. Tästä johtuen ennalta määrätyn annoksen D syöttämiseksi raakerroksen tai suulakepuristetun levyn paksuus on sädepotentiaalinen funktio ja läpi kulkenut pinta-ala on sädevirran funktio. Edellä esitetty yhtälö voidaan kirjoittaa uudelleen:

$$D = 360 \text{ FiFe P}/(M/T)$$

korvaamalla IV säteen teholla kilowateissa ja t A kerroksen tai levyn massalla kilogrammoissa, mikä kuvaa, että läpi kulkenut massa M/T on sädetehon funktio.

Luokkaa 500 000 voltia olevilla potentiaaleilla sallittu raakerroksen maksimisyvyys on n. 0,30 cm. 5 miljoonaa voltia

lähestyvillä potentiaaleilla kerroksen syvyys voi olla jopa 1,25 cm. Näillä jännitteillä ja kerrossyvyyksillä saavutetaan yhtä suuri tulo- ja poistoenergia ja elektronisäde läpäisee rakeet tasaisesti. Samanlaisia jännitteitä voidaan käyttää levyjen prosessointiin. Vaikkei olekaan ehdottoman välttämätöntä saavuttaa tasaista silloittumista, se on yleensä toivottavaa. Epätasaisesti silloittuneet rakeet, esimerkiksi rakeet, joilla on suurempi silloittumisaste kuoressa kuin ytimestä, ovat hyödyllisiä moniin sovellutuksiin.

Nopeus, jolla raekerrosta tai suulakepuristettua levyä voidaan johtaa elektronisäteen läpi, on sädevirran funktio. Edellä mainitun alueen suuremmilla virroilla voidaan käyttää suurempia nopeuksia. Näin ollen tuotantonopeuden maksimoimiseksi on toivottavaa valita elektronisäteelle käytettävissä oleva maksimivirta. Tällä tavoin rakeita tai levyjä voidaan prosessoida tehokkaimmin. Joissakin tapauksissa saattaa olla toivottavaa käyttää useita läpiajoja elektronisäteen läpi esimerkiksi, kun elektronisäde ei kykene syöttämään virtaa, joka vaaditaan tarpeellisen säteilytysannoksen syöttämiseen yhdellä läpiajolla.

Rakeita silloitettaessa säätämällä kerroksen syvyys sädepotentiaalin mukaan saavutetaan yhtäsuuret tulo- ja poistoenergiat ja on tarpeetonta sekoittaa raekerrosta tasaisen silloituksen saavuttamiseksi. Tällainen sekoittaminen saattaa olla toivottavaa, jos käytetään suurempia kerrossyvyysjä ja prosessoidaan usein läpiajoina. Tällaisissa tapauksissa kerrosta voidaan sekoittaa hämmentämällä läpiajojen välillä. Tätä tekniikkaa voidaan käyttää prosessoitaessa suuria määriä, vaikka on edullista rajoittaa kerrossyvyudet edellä esitetyllä tavalla siten, että säteilytys voidaan suorittaa yhtenä läpiajona ilman sekoitusta.

Säteilytykseen happea sisältävässä atmosfäärissä, kuten ilmassa liittyy otsonin muodostumista, joka voi johtaa jonkinlaiseen pinnan hapettumiseen. Vaikka tämän tapahtumisen ei ole havaittu olevan erityisen ongelmallisen, se voidaan välttää

suorittamalla säteilytys hapettomassa ympäristössä, kuten tyhjiössä, typessä, hiilidioksidissa tai vastaavissa inerteissä kaasuissa. Ei ole selvää, että pinnan hapettumisen vaikutukset puolustavat inerttien atmosfäärien käytön lisäkustannuksia, mutta termisen muotostabiilisuuden parannus on havaittu tällä tavoin.

Tyypillinen esimerkki säteilytysolosuhteista, joita käytetään Alathon 7040-rakeiden silloittamiseen on:

Jännite: 3 miljoonaa volttia
 Virta: 33 mA
 Raekerroksen syvyys: 6,4-12,7 mm
 Kerroksen nopeus: 4,9 m/min
 Atmosfääri: ilma
 Läpikulkuja: 1
 Annokset: 6 megarad

Esimerkki säteilytysolosuhteista samoille rakeille käyttäen useita läpikulkuja on:

Jännite: 3 miljoonaa volttia
 Virta: 20 mA
 Kokonaisannos: 8 megarad
 Annos läpikulkua kohti: 2 megarad
 Läpikulkuja: 4
 Sekoitus: hämmennys jokaisen läpikulun jälkeen
 Atmosfääri: ilma

Rakeita ja levyjä voidaan myös helposti silloittaa gammasäteilyllä. Noin 4-12 megaradin annoksia voidaan käyttää. Säteilytys on edullista suorittaa inertissä atmosfäärissä kuten typessä, heliumissa, vedyssä tai tyhjiössä. Se voidaan myös suorittaa ilmassa, mutta se vaatii huomattavasti suurempia kokonaisannoksia kuin inertissä atmosfäärissä. Typpi-atmosfääri on halvin ja sen vuoksi etusijalla oleva säteilytysatmosfääri.

Kemiallinen silloitus on myös mahdollinen. US-patentissa 4 182 398, joka liitetään viitteenä tähän esitykseen, selostetaan useita menetelmiä suuritiheyksisen polyeteenin silloittamiseksi. Silaaniokasastusmenetelmässä suuritiheyksistä polyeteeniä panostetaan Banbury-sekoittimeen bentsoyyliperoksidia sisältävän vinyylitrimetoksisilaanin kanssa ja sekoitetaan höyryä käyttäen. Nämä silaanilla oksastetut suuritiheyksisen polyeteenin kappaleet koekstrudoidaan sitten yhdessä katalyytin kanssa ja silloitetaan kuumentamalla kiehuvaan veteen ja kuivataan sitten ilmalla.

Peroksidimenetelmässä suuritiheyksistä polyeteenipulveria voidaan kuivasekoittaa dikumyyliperoksidin, di-t-butyyliperoksidin tai vastaavan korkeassa lämpötilassa vapaita radikaaleja synnyttävän aineen kanssa ja sulaekstrudoida n. 150-200°C:ssa ja edullisesti n. 175°C:ssa polyeteenin silloittamiseksi.

Toisessa menetelmässä HDPE-pulveria sulatetaan valssilla ja heti, kun sileä polyeteenilevy muodostuu, dikumyyliperoksidia voidaan lisätä. Reaktioon käytetyn dikumyyliperoksidin määrä on tavallisesti n. 0,1-5 paino-% ja edullisesti n. 1 paino-%.

Edellä esitetyillä menetelmillä aikaansaadaan silloitettuja levyjä, joita voidaan käyttää lattia- tai seinäpäällysteiden valmistuksessa tai jotka voidaan leikata rakeiksi. Silloitetut rakeet tai levytkyllästetään sitten alkyyliliilivedyllä tämän keksinnön mukaisten tuotteiden saamiseksi.

Sellaisia menetelmiä kuin ahto- tai ruiskupuristusta voidaan myös käyttää rakeiden muodostukseen, mutta ne pyrkivät olemaan vähemmän taloudellisia. Ne ovat kuitenkin hyödyllisiä lattia- tai seinäpäällysteiden muodostuksessa. Keksinnön tämän toteutusmuodon mukaisesti levyjä, tiiliä yms. muodostetaan ahto- tai ruiskupuristuksella ja silloitetaan samanaikaisesti tai myöhemmin elektroni- tai gammasäteilyllä edellä kuvatulla tavalla.

Suoraketjuista alkyylihiilivetyä on edullista liittää silloitet-
tuun HDPE-rakeeseen tai -levyyn upottamalla rakeet tai levyt
sulatettujen suoraketjuisten alkyylihiilivetyjen kylpyyn.
Rakeita tai levyjä pidetään kylvyssä, kunnes vähintään n.
10 paino-% suoraketjuista alkyylihiilivetyä on absorboitunut.
Rakeiden kyseessä ollen n. 40-80 paino-%:n alkyylihiilivety-
määrän absorboiminen on edullista. Aika ja lämpötila, joita
vaaditaan tämän faasinmuutosmateriaalikapasiteetin saavuttami-
seen, riippuu silloitusasteesta. Tämä absorptioaste saavutetaan
antamalla rakeiden pysyä vahasulatteessa n. 1-2 tuntia n. 150-
175°C:ssa.

Lukuisat kaupallisesti saatavat vahat ovat hyödyllisiä faasin-
muutosmateriaaleina tässä keksinnössä mukaanluettuna Shellwax 100
(sp. 42-44°C), Shellwax 120 (sp. 44-47°C), Shellwax 200 (sp.
52-55°C), Shellwax 300 (sp. 60-65°C), Boron R-152 (sp. 65°C),
Union SR-143 (sp. n. 61°C), Witco 128 (sp. n. 53°C), Witco LLN,
Witco 45A, Witco K-61, Witco K-51 ja Witco 85010-1, Aristowax
143 (sp. 34-61°C) ja Paraffin 150 (sp. n. 61°C). Näiden vaho-
jen sulamislämmöt ovat yli 126 J/g ja muihin faasinmuutosmateriaa-
leihin verrattuna ne ovat halpoja. Monet niistä maksavat vain
33 ¢ (U.S.)/kg, kun niitä ostetaan säiliöautomääriä.

Edullinen vahojen ryhmä käytettäväksi tässä keksinnössä ovat
kiteisten alkyylihiilivetyjen seokset, jotka sulavat välillä
10-50°C. Alkyylihiilivetyjen seoksia saadaan halvalla maa-
öljyjalostuksen sivutuotteina. Koska ne ovat halpoja, niitä
voidaan liittää rakennusmateriaaleihin minimi lisäkustannuksin
ja samanaikaisesti ne aikaansaavat suuria säästöjä alentuneii-
den energiakustannusten muodossa. Edullisilla passiiviseen
lämmitykseen tarkoitetuilla seoksilla on sulamis- ja jähmetty-
mispiste välillä 24-33°C. Edullisilla passiiviseen kylmän
varastointiin tarkoitetuilla seoksilla on sulamis- ja jähmetty-
mispiste välillä 18-33°C. Monissa sovellutuksissa seoksia
käytetään sekä lämmitykseen että jäähdytykseen ja niille on
luonteenomaista, että sekä sulamis- että jähmettymispiste on
välillä 20-25°C.

Korkeampaan hintaan on saatavissa ultrapuhkaita C-16....C-22- ja korkeampia alkyyliliilivetyjä, joilla voi olla suuremmat sulamis- ja kiteytymislämmöt (esim. 230-251 J/g) kuin edellä kuvatuilla halvoilla seoksilla. Nämä ultrapuhkaat alkyyliliilivedyt ovat tässä keksinnössä hyödyllisiä myös kriittisiin sovellutuksiin, jotka vaativat maksimi varastointikykyä minimi-tilassa.

Toinen tärkeä seikka tässä keksinnössä käytettyjen vahojen valinnassa on sulamis- ja jähmettymispisteiden välinen ero. Alkyyliliilivedyt ovat itseydintäviä, joten ne sulavat ja jähmettyvät yhdenmukaisesti. Näin ollen kun niitä lämmitetään tai jäähdytetään nopeuksilla, jotka ovat 1°C/min tai pienemmät, sulamis- ja jähmettymislämpötilat sattuvat yhteen. On kuitenkin toivottavaa käyttää faasinmuutosmateriaaleja, jotka osoittavat vain pientä tai ei lainkaan ylijäähtymistä silloinkin, kun niitä jäähdytetään suurilla nopeuksilla, kuten 10°C/min, kuten differentiaalisen pyyhkäisykalorimetrin testissä. Joka tapauksessa vahan sulamis- ja jähmettymispisteiden välisen eron tulee olla alle 10°C alijäähtymisen välttämiseksi. Edullisesti tämä ero on alle 5°C ja edullisemmin alle n. 3°C ja monissa tapauksissa sulamis- ja jähmettymispisteet ovat samat.

Sen lisäksi, että aikaansaadaan alkyyliliilivetyjen seoksia, joilla on faasinmuutosominaisuudet, jotka ovat seoksen muodostavien yksittäisten faasinmuutosmateriaalien puolivälissä tai suunnilleen niiden keskiarvo, on myös mahdollista aikaansaada seos, jolla on kaksi tai useampia selvästi erottuvia faasinmuutoksia. Polyeteenissä havaitaan kolme faasinmuutosta, kahden tai useamman vahan ja polyeteenin faasinmuutokset. Tällainen seos on hyödyllinen sovellutuksissa, joissa faasinmuutosmateriaalia käytetään lämmön varastointiin talvella ja kylmän varastointiin kesällä. Keksinnön tässä toteutusmuodossa faasinmuutosmateriaalien sulamispisteiden välisen eron tulee olla vähintään 50°C.

Monet kaupallisesti saatavat vahat eivät ole edullisia käytettäväksi passiivisissa energianvarastointisysteemeissä, joita

käytetään taisteluun ilmaston vaikutuksia vastaan, koska ne sulavat laajalla alueella tai niiden sulamispisteet ovat liian korkeat. Tästä johtuen näitä materiaaleja voidaan tämän keksinnön mukaisesti yhdistää kiteisiin alkyylihiilivetyihin, joissa on 14-34 hiiliatomia ja tarkemmin 16 tai 28 hiiliatomia, seoksen sulamispisteen saattamiseksi välille 16-42°C.

Edelleen tässä keksinnössä suuritiheyksisen polyeteenin faasinmuutos kiteisestä amorfiseen säilyy komposiittilevyissä tai -rakeissa HDPE:n sulamispisteen laskiessa kuitenkin 132°C:sta n. 115°C:een. Näin ollen aikaansaadaan kahden lämpötila-alueen lämpöenergian varastointisysteemi, jossa jokaisen komponentin sulamis- ja kiteytymislämpö ilmaistaan suhteessa sen vastaavaan väkevyyteen komposiitissa.

Tämän keksinnön toisessa toteutusmuodossa käytetään paloa vastustavia halogenoituja hiilivetyjä tulta hidastavina lisäaineina alkyylihiilivetyä oleviin faasinmuutosmateriaaleihin. Tyypillisiä esimerkkejä paloa vastustavista hiilivedyistä ovat halogenoidut hiilivedyt, kuten klooratut tai fluoratut hiilivedyt. Edustavia esimerkkejä ovat Chlorowax 70, valmistaja Diamond Shamrock ja dekabromidifenyylietteri, valmistaja Ethyl Corp. Näitä halogenoituja tultahidastavia aineita voidaan käyttää sekoitettuna tavanomaisiin paloa vastustaviin täyteaineisiin, kuten antimonioksidiin tai pentaerytritoliin ja monoammoniumfosfaatin seokseen jne. Halogenoidun tulta hidastavan aineen ja täyteaineen välinen painosuhde voi vaihdella, mutta on tyypillisesti n. 1:1-3:1. Paloa vastustavia halogenoituja, tulta hidastavia seoksia on aikaisemmin lisätty polymeereihin niiden tekemiseksi itsesammuviksi. Eräät tähän tarkoitukseen käytetyistä tulta hidastavista materiaaleista saattavat olla itsessään hyödyllisiä myös paloa vastustavina faasinmuutosmateriaaleina tämän keksinnön mukaisesti.

Tämän keksinnön sementtipitoinen seos sisältää sementtimateriaalia jäykkänä matriisin muodostavana materiaalina. Tyypillisiä esimerkkejä sementtimateriaaleista ovat hydrauliset sementit,

kipsi, poltettu kipsi, kalkki jne. Portland-sementti on selvästi yleisimmin käytetty hydraulinen sementti. Portland-sementtejä käytetään tavallisesti rakennustarkoituksiin. Tyyppejä I, II, III, IV ja V voidaan käyttää. Valkosementtejä, ilmaa sisältäviä sementtejä ja muuraussementtejä voidaan myös käyttää.

Betonit ovat hydraulisten sementtien ja kiviainesten seoksia. Tyypillisiä kiviaineita ovat tavanomaiset karkeat kiviainekset, kuten sora, graniitti, kalkkikivi, kvartsihiekkä jne. sekä niinkutsutut hienot kiviainekset, kuten hiekka ja lentotuhka. Tavanomaisissa hydraulisissa sementtibetoneissa, esimerkiksi Portland-sementtibetoneissa käytetään suuria määriä, n. 50-70 tilavuus-% tällaisia kiviaineksia kovetetussa tuotteessa. Nämä sementit ja betonit kuuluvat tässä käytetyn termin "sementtimateriaali" piiriin.

Tämän keksinnön sementtiseokset sisältävät myös betoni- ja laastiseoksia, jotka ovat hyödyllisiä esimuodostettujen materiaalien, kuten betonielementtien, laastittomien kiviseinien yms. valmistuksessa samoin kuin muodostettaessa valubetonirakenteita, jollaisia käytetään muodostettaessa rakennusten seiniä, lattioita, lattialaattoja ja väliseiniä. Lisäksi tämän keksinnön seoksiin kuuluvat myös seokset, jotka ovat hyödyllisiä maanteiden, kiitoratojen ja sillankansien rakentamisessa, joissa jäätymistä voidaan estää liittämällä niihin faasinmuutosmateriaalia lämpöenergian varastoimiseksi päivän aikana ja vapauttamiseksi yön aikana veden jäätymisen estämiseksi pinnalla. Tämän keksinnön rakeita voidaan myös liittää tiiliin polttamattomat savitiilet mukaanluettuna.

Tämän keksinnön sementtiseokset voidaan laatia käytettäväksi erilaisissa passiivisissa lämpövarastointisovellutuksissa valitsemalla sopivasti alkyylihiilivetyjen sulamispiste. Alkyylihiilivetyjä, jotka sulavat välillä n. 20-42°C, käytetään passiivisessa aurinkolämmityksessä, kuten rakennusmateriaaleissa ja edellä mainituissa rakenteissa. Sillankansien tai maanteiden jäänpoistoon käytetään edullisesti alkyylihiilivetyjä, jotka sulavat n. 5-15°C:ssa.

Osittainen luettelo rakennusmateriaaleista, joita voidaan modifioida sisältämään tämän keksinnön mukaisia alkyylihiilivetyjä faasinmuutosmateriaaleina, sisältää: betonielementit, betonitiilet, betoniharkot, laastittomat kiviseinät ja kipsilevyt. Sementti- tai betonimateriaaleissa käytetty alkyylihiilivetyä sisältävän rakeen määrä on tyypillisesti n. 5-25 paino-%. Määrä vaihtelee käytetyn betonin tiheyden mukaan. Vähintään 5 paino-% vaaditaan riittävän varastointikyvyn saavuttamiseen. Yli 25 paino-% raetta huonontaa tavallisesti tuotteen lujuusominaisuuksia tasolle, jolla se on vähemmän käyttökelpoinen.

Tämän keksinnön tultua kuvatuksi yksityiskohtaisesti ja viitaten sen edullisiin toteutusmuotoihin on selvää, että muunnokset ja vaihtelut ovat mahdollisia poikkeamatta liitteessä olevissa patenttivaatimuksissa määritellystä keksinnön suojapiiristä.

Patenttivaatimukset

1. Lämpöenergian varastoinnissa hyödyllinen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu komposiitti on muodostettu polyeteenimatriisista, johon on liitetty suoraketjuista alkyylihiilivetyä, jota polyeteeniä on silloitettu siinä määrin, että sanottu polyeteenimatriisi on muotostabiili ja sanottu polyeteenimatriisi kykenee absorboimaan vähintään 10 paino-% sanottua suoraketjuista alkyylihiilivetyä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu polyeteeni on suuritiheysinen polyeteeni.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu komposiitti on rae.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu suuritiheysinen polyeteeni on silloitettu elektroni- tai gammasäteilyllä.
5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu rae sisältää n. 40-80 paino-% sanottua suoraketjuista alkyylihiilivetyä.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanotun rakeen suurin dimensio vaihtelee n. 1 mikronista 2 mm:iin.
7. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanotun suuritiheysisen polyeteenin tiheys on n. $0,940-0,970 \text{ g/cm}^3$.
8. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että kiteinen alkyylihiilivety sisältää yli 90 paino-% yhtä alkyylihiilivetyä, jonka sulamislämpö on yli 209 J/g .
9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu rae sisältää vähintään kahden kiteisen

suoraketjuisen alkyylihiilivedyn seoksen, joissa hiilivedyissä on 14 tai useampia hiilivetyjä ja joiden sulamislämmöt ovat yli 126 J/g.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanotun seoksen sulamis- ja jähmettymispiste on välillä 18-33°C.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu seos sisältää myös tulta hidastavaa lisäainetta, joka koostuu halogenoidusta hiilivedystä.

12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu seos sisältää lisäksi antimonioksidia.

13. Patenttivaatimuksen 11 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanottu halogenoitu hiilivety on kloorattu alkyylihiilivety.

14. Patenttivaatimuksen 9 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanotulla komposiitilla on olennaisesti yksi ainoa kiteisen alkyylihiilivedyn faasinmuutos ynnä suuritiheyksisen polyeteenin faasinmuutos.

15. Patenttivaatimuksen 9 mukainen komposiitti, tunnettu siitä, että sanotulla komposiitilla on kaksi selvästi erotettavaa alkyylihiilivedyn faasinmuutosta ynnä suuritiheyksisen polyeteenin faasinmuutos.

16. Lämpöenergian varastointimateriaali, tunnettu siitä, että se koostuu ei-polymeerisesta sementtimatriisista, jossa on rakeita, johon on dispergoitu faasinmuutosmateriaalia, jotka rakeet on muodostettu polyeteenimatriisista, joka on silloitettu siinä määrin, että sanotut rakeet ovat muotostabiileja ja kykenevät absorboimaan vähintään 10 paino-% sanottua suoraketjuista alkyylihiilivetyä olevaa faasinmuutosmateriaalia.

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu polyeteeni on suuritiheyksinen polyeteeni.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu suuritiheyksinen polyeteeni on silloitettu elektroni- tai gammasäteilyllä.

19. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanotut rakeet sisältävät n. 40-80 paino-% sanottua suoraketjuista alkyylihiilivetyä.

20. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottujen rakeiden suurin dimensio vaihtelee n. 1 mikronista 2 mm:iin.

21. Patenttivaatimuksen 17 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanotun suuritiheyksisen polyeteenin tiheys on 0,940-0,970 g/cm³.

22. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu betonimateriaali sisältää n. 5-25 paino-% sanottuja rakeita.

23. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanotut rakeet sisältävät vähintään kahden kiteisen, suoraketjuisen alkyylihiilivedyn seosta, joissa hiilivedyissä on 14 tai useampia hiilivetyjä ja joiden sulamislämmöt ovat yli 126 J/g.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanotun seoksen sulamispiste on välillä 18-33°C.

25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu seos sisältää tulta hidastavaa halogenoitua alkyylihiilivetyä.

26. Patenttivaatimuksen 23 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu tulta hidastava hiilivety on kloorattu hiilivety.

27. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu ei-polymeerinen sementtimatriisi on hydraulinen sementti, kipsi, poltettu kipsi tai kalkki.
28. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että materiaali on elementti.
29. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että materiaali on tiili.
30. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että materiaali on harkko.
31. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että materiaali on laastiton kiviseinä.
32. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että materiaali on kovetettu sementtituote,
33. Patenttivaatimuksen 16 mukainen materiaali, t u n n e t t u siitä, että sanottu materiaali on kovetettu laasti.
34. Patenttivaatimuksen 1 mukainen komposiitti, t u n n e t t u siitä, että sanottu komposiitti on levy, joka on hyödyllinen seinä- tai lattiapäällysteenä.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer,
utläggnings- och patentskrifter:

FI

CH

DE

H 3045 842 (C09K 5/06)

DK

FR

GB

NO

SE

US

P 4 463 799 (F28D 21/00)

Merkintä hakemusjulkaisun esim. saksal. Offenlegungsschriftin numeron eteen ja vastaavasti kuulutus ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P

EP H 22 717 (COSK 5/06)

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Erolaki Kairtinen

Allekirjoitus