

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 566 789

②1 N° d'enregistrement national :

84 10343

⑤1 Int Cl⁴ : C 09 K 5/06.

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 29 juin 1984.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 1 du 3 janvier 1986.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RE-
CHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS).* — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Patrice Flaud, Sylvie Schuartsman, Daniel
Quemada et Michel Tardi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Regimbeau, Corre, Martin,
Schrimpf, Warcoin, Ahner.

⑤4 Procédé de préparation de matériaux composites pour le stockage et le transport de l'énergie.

⑤7 L'invention concerne un procédé de préparation d'une
matière composite stable, caractérisé en ce que l'on dissout
dans un liquide au moins un monomère polymérisable et en ce
que l'on polymérise ledit monomère de façon à créer un réseau
tridimensionnel emprisonnant le liquide sous forme dispersée.

FR 2 566 789 - A1

D

La présente invention concerne de nouveaux matériaux composites stables utiles, en particulier, pour le stockage et le transfert d'énergie calorifique ou frigorifique.

5 La possibilité d'utiliser sur une grande échelle, dans le stockage ou le transfert de chaleur, la chaleur latente de transition de phase a, jusqu'ici, été limitée précisément par ladite transition de phase. En effet, on comprend aisément qu'un produit solide qui devient
10 liquide, ou réciproquement, entraîne un changement total dans le fonctionnement d'un dispositif dans lequel il est inséré, ce qui le rend, la plupart du temps, inutilisable.

Le but de la présente invention est donc de
15 fournir un matériau qui, tout en "changeant de phase", conserve pour l'essentiel des caractéristiques mécaniques voisines avant et après le changement de phase.

Plus précisément, il s'agit d'un matériau composite constitué d'une matière pouvant être polymérisée
20 au sein d'un liquide de telle sorte que le composite obtenu ne devienne pas liquide lors de la transition de phase solide/liquide dudit liquide.

De façon générale, un tel type de matériau composite peut être obtenu par la mise en oeuvre du procédé suivant :

5 . On dissout dans un liquide au moins un monomère polymérisable et on polymérise ledit monomère de façon à créer un réseau tridimensionnel emprisonnant le liquide sous forme dispersée ou continue.

10 Le liquide mis en oeuvre constituera l'élément du composite qui changera de phase ; il est donc nécessaire de choisir ce dernier avec des caractéristiques physico-chimiques déterminées. De préférence, ce liquide pourra permettre la dissolution du monomère polymérisable en son sein et, en outre, ce liquide ne sera pas susceptible de réagir lors de la polymérisation.

15 Enfin, et cet aspect est particulièrement important, il sera nécessaire que la température de changement de phase, c'est-à-dire le point de fusion de ce liquide, soit déterminée de façon à pouvoir être utilisée au sein du système qui doit l'accueillir.

20 On utilisera, en particulier, un liquide organique en présence d'un monomère soluble. Parmi les liquides organiques particulièrement inertes, on pourra utiliser les paraffines, dont les températures de fusion varient de -12°C pour les $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ à $+76^{\circ}\text{C}$ pour $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$. Cette fourchette de températures de fusion est particulièrement appropriée pour les usages courants du stockage d'énergie.

25

30 Lorsque le liquide utilisé est une paraffine, ou d'ailleurs d'autres types de liquides organiques, on pourra utiliser comme monomères, seuls ou en combinaison, des monomères à insaturation éthylénique tels

que le styrène, des dérivés vinyliques, des esters de vinyle, des esters de l'acide acrylique ou des esters de l'acide métacrylique, en particulier : le styrène, l'acétate de vinyle, le métacrylate de méthyle ou le divinylbenzène ; ces différents composés pouvant être
5 utilisés en combinaison.

Suivant les paramètres de polymérisation, en particulier en fonction de la quantité de styrène polymérisé dans le liquide, on obtient des produits
10 qui varient de la consistance d'un gel jusqu'à la consistance d'un solide. En particulier, les proportions de monomère, notamment de styrène, pouvant varier de 5 à 40 % en poids, on observe des variations quasi-continues de consistance pour, partant d'un produit ayant la
15 consistance d'un gel, pour une quantité de styrène de l'ordre de 5 % en poids, obtenir un solide lorsque la quantité de styrène utilisée atteint 25 à 30 % en poids.

On peut, enfin, effectuer deux types de polymérisation suivant la nature du produit que l'on désire obtenir.
20 Le produit peut se présenter sous forme de billes obtenues par une polymérisation en émulsion, c'est-à-dire, que dans une phase organique non miscible à l'eau telle que la paraffine par exemple, on dissout les différents monomères polymérisables, la polymérisation étant effectuée au sein d'un
25 milieu aqueux. Dans ce cas, il faut soumettre l'ensemble milieux aqueux et phase organique à une homogénéisation par un traitement approprié, par exemple traitement aux ultrasons, de façon à obtenir une émulsion très homogène.

Dans ces conditions, on obtient un produit
30 qui peut présenter, lui aussi, des caractéristiques variant du gel jusqu'au produit solide mais qui se présente

sous forme dispersée. La mise en oeuvre du procédé selon la présente invention empêche toute coalescence des gouttelettes de l'émulsion ainsi obtenue.

5 Dans le cas, au contraire, où l'on désire obtenir un produit massif, la polymérisation est effectuée en l'absence de milieu aqueux. Dans ces conditions, on obtient un bloc de matière dont la consistance peut varier d'un gel à un solide.

10 Les conditions de polymérisation en elles-mêmes ne constituent pas des caractéristiques du procédé selon la présente invention. Elles sont connues pour les différents monomères mis en oeuvre, par exemple pour les polymères de styrène ainsi que les copolymères de styrène et du divinylbenzène qui ont déjà été polymérisés,
15 soit en masse, soit en émulsion.

La polymérisation peut être effectuée par différents moyens, notamment par chauffage du mélange, par exemple à des températures pouvant varier entre 40 et 100°C ; bien entendu, la température du milieu réactionnel
20 devra être supérieure à la température de fusion du liquide, ceci afin que l'ensemble de la réaction puisse se dérouler, au moins au début, en milieu liquide.

Là encore, suivant les températures et la durée de polymérisation qui est en général de l'ordre de
25 quelques heures, on pourra obtenir un réseau tridimensionnel plus ou moins réticulé qui assurera une consistance plus ou moins importante du matériau composite selon la présente invention. Mais, d'autres moyens de polymérisation peuvent être utilisés, par exemple une irradiation
30 en ultra-violet.

Il convient de remarquer, enfin, que pour que le matériau composite selon l'invention présente des propriétés reproductibles, il est important que le liquide et le solide ne présentent pas une trop grande différence de volume massique ; en effet, si tel n'était pas le cas, le produit, en se solidifiant en particulier, serait susceptible de faire éclater le réseau de polymère, ce qui aurait pour résultat de détruire ledit matériau.

Dans le cas des paraffines dans un réseau de polystyrène tel que cela sera décrit dans ce qui suit, les différences de volume massique sont suffisamment faibles pour que les contraintes engendrées soient très bien supportées par le matériau composite.

Comme cela sera mis en évidence dans les exemples ci-après, le produit obtenu peut se présenter sous forme d'un bloc solide ayant l'aspect d'un bloc de paraffine normal mais qui résiste à des températures de l'ordre de 200°C sans fondre, alors qu'il contient environ 70 % de paraffine ayant un point de fusion inférieur à 80°C.

En outre, le produit en cause, dans sa forme stabilisée, n'exsude pas de liquide, même au-delà de la température de transition de la paraffine.

Les essais réalisés dans les exemples montrent néanmoins qu'au voisinage de la température de transition de la paraffine on note bien une modification de la chaleur spécifique du produit global, ceci mettant bien en évidence un changement de phase mais celui-ci n'est détectable que sur le plan calorifique et non pas sur le plan mécanique.

Ces matériaux composites sont utilisables notamment pour le stockage de l'énergie. La forme sous laquelle ils pourront se présenter pour stocker l'énergie dépendra, bien entendu, de la nature exacte du dispositif de récupération de chaleur mis en oeuvre. Par exemple, lorsqu'il s'agira d'un lit fixe, on utilisera de préférence le produit sous forme de bloc, lorsqu'il s'agira d'un lit fluidisé ou d'un lit fluide, on pourra utiliser des billes.

On peut, en particulier, utiliser ces composés comme capteurs d'énergie, par exemple dans des capteurs solaires. Au cas où le composite est une phase d'une suspension, le fluide de stockage peut être le fluide caloporteur.

Bien entendu, le composite peut comporter d'autres éléments qui, en particulier, modifient son spectre d'absorption vis à vis de certains rayonnements, notamment du rayonnement solaire, de façon à adapter le produit à la captation de l'énergie solaire.

De même, afin d'assurer une bonne transmission de la chaleur au sein des blocs, on pourra incorporer au matériau des éléments bons conducteurs de la chaleur tels que des paillettes métalliques.

On peut également envisager d'autres applications pour ces matériaux, par exemple ils peuvent être utilisés pour le réchauffement des sols par adjonction de ces matériaux en surface, par exemple au cours d'un cycle jour/nuit.

Enfin, dans le cadre de leur utilisation en tant qu'éléments de stockage ou de transfert de l'énergie, les matériaux composites selon la présente invention

sont particulièrement utiles dans les pompes à chaleur qui, pour présenter des rendements intéressants, doivent travailler avec de faibles différences de températures et des températures stables si possible, conditions
5 qui peuvent être facilement remplies par les matériaux selon la présente invention qui travaillent au voisinage de la température de fusion des matériaux contenus dans le composite.

Il doit être bien compris que, bien que le
10 cas de stockage d'énergie soit plus particulièrement intéressant dans le cadre de la présente invention, il est possible d'imaginer d'autres applications pour ces matériaux composites tenant compte de leurs propriétés très particulières de pouvoir, en quelque sorte, obtenir un liquide
15 sous une forme quasi solide.

Les exemples ci-après sont destinés plus particulièrement à mettre en évidence d'autres caractéristiques et avantages de la présente invention et certains éléments particuliers de son mode de réalisation.

20 EXEMPLE 1

Polymérisation en masse

On mélange intimement les composants suivants :

- styrène : 5×10^{-1} mole/l de paraffine
- divinylbenzène : 10 % en poids du styrène
- 25 - paraffine : q.s.p.

Le mélange homogène est chauffé pendant 6 heures à 75° C.

On obtient ainsi un bloc ayant l'apparence d'un bloc de paraffine à température ordinaire et qui, au-delà
30 de la température de fusion de la paraffine, conserve son apparence sans qu'il y ait d'exsudation de paraffine liquide.

EXEMPLE 2Polymérisation en émulsion

Dans un réacteur on mélange les composants

5 suivants :

- 28,99 g de paraffine (25 % en masse du mélange)
- 1,8 g de styrène (5×10^{-1} mole/l de paraffine)
- 0,18 g de divinylbenzène (10 % en masse du styrène)
- 86,97 g d'eau (75 % en masse du mélange)
- 10 - 0,5 g de persulfate à titre d'amorceur
- 1,74 g de dodécylsulfate de sodium (5×10^{-2}) mole/l du mélange)

15 Le mélange ainsi obtenu est traité par des ultrasons à la puissance maximum pendant 2 minutes afin d'obtenir une émulsion stable et très fine.

L'émulsion ainsi obtenue est polymérisée pendant 6 heures à 75° C.

20 On obtient ainsi une émulsion d'un produit qui est stable et qui ne change pas de consistance à la température de fusion de la paraffine utilisée.

EXEMPLE 3

Les caractéristiques de chaleur spécifique des composés préparés à l'exemple 2 ont été étudiées :

25 Paraffine seule

m = 7,48 mg

H = 49,5 cal/g

La fusion est détectée entre 27,4°C et 75,4°C.

La température au sommet du pic est 62,4° C

30 (figure 1).

Paraffine + styrène

m = 7,20 mg

H = 41,8 cal/g

La fusion est détectée entre 33° C et 72,2° C

La température au sommet du pic est 63,8° C

(figure 2)

Détermination des chaleurs spécifiques

La détermination des chaleurs spécifiques en programmation de température nécessite deux essais successifs :

- un premier essai blanc avec deux cellules vides,
- un deuxième essai, on conserve les mêmes cellules.

La cellule-mesure contient alors l'échantillon.

La différence d'amplitude des deux signaux est directement proportionnelle à la chaleur spécifique de l'échantillon.

Les résultats mesurés sont rassemblés dans les tableaux ci-après :

TABLEAU I
(paraffine seule)

TEMPERATURE (°C)	CHALEUR SPECIFIQUE (cal/g x °C)	TEMPERATURE (°C)	CHALEUR SPECIFIQUE (cal/g x °C)
- 8,2	0,4008	- 8,2	0,4023
- 5,6	0,4349	- 5,6	0,4109
- 2,9	0,4622	- 2,9	0,4062
- 0,3	0,4890	0,3	0,3691
2,4	0,5125	2,4	0,3694
5,0	0,5342	5,0	0,3828
7,7	0,5571	7,7	0,4015
10,3	0,5749	10,3	0,4241
12,9	0,5890	12,9	0,4448
15,6	0,6055	15,6	0,4614
18,2	0,6051	18,2	0,4755
20,9	0,6047	20,9	0,4924
23,5	0,6170	23,5	0,5139
26,2	0,6211	26,2	0,5377
28,8	0,6347	28,8	0,5692
31,5	0,6495	31,5	0,6028
34,1	0,6738	34,1	0,6534
36,8	0,7062	36,8	0,7464
39,4	0,7921	39,4	0,8932
42,1	1,0362	42,1	1,1557
44,7	1,3912	44,7	1,4814
47,3	1,7337	47,3	1,7103
50,0	1,8819	50,0	1,6608
52,6	1,0970	52,6	1,3396
55,3	1,1854	55,3	1,7724
57,9	1,9755	57,9	2,9445
60,6	3,3859	60,6	4,2197
63,2	4,8268	63,2	4,2215
65,9	4,7190	65,9	1,8530
68,5	1,1372	68,5	0,7415
71,2	0,6709	71,2	0,7195
73,8	0,6421	73,8	0,7211
76,4	0,6344	76,4	0,7226
79,1	0,6267	79,1	0,7288
81,7	0,6186	81,7	0,7319
84,4	0,6137	84,4	0,7347
87,0	0,6130	87,0	0,7445
89,7	0,6179	89,7	0,7467
92,3	0,6223	92,3	0,7482
95,0	0,6301	95,0	0,7486
97,6	0,6302	97,6	0,7468

EXEMPLE 4

5 Cet exemple a pour objet de mettre en évidence le comportement particulier des composites selon la présente invention en phase dispersée, en particulier le comportement rhéologique.

Ainsi, on a comparé :

- 10 - le matériau obtenu à l'exemple 2 en émulsion à une concentration volumique de 40 % à une température de 40°C, avec :
- une émulsion de paraffine seule, à la même concentration et à la même température.

15 Toutes choses égales par ailleurs, on effectue pour les deux émulsions des mesures de viscosité en fonction du cisaillement. Les résultats obtenus sont rassemblés sur la courbe 3 ci-annexée. L'ensemble des points constituant la courbe supérieure correspond à l'émulsion de paraffine seule, alors que les points de la courbe inférieure correspondent à une émulsion
20 selon la présente invention. Les essais ont été effectués sur trois cycles à cisaillement croissant et décroissant.

Il ressort clairement de ces rhéogrammes que le cisaillement influe peu sur la viscosité des matériaux
25 de l'invention et on note un effet moins marqué (résultats non dispersés) des cycles sur le comportement rhéologique dans le cas d'une phase dispersée de paraffine en présence de styrène selon la présente invention par rapport à une émulsion ordinaire. Enfin, on note une diminution sensible
30 de la viscosité au faible cisaillement, qui correspond probablement à une diminution de l'agrégation inter-particulaire.

Ces caractéristiques peuvent présenter un très grand intérêt. Tout d'abord dans les applications particulières envisagées pour les composés selon la présente invention et en particulier dans le cas où ces
5 particules doivent être des particules circulantes.

REVENDICATIONS

5 1) Procédé de préparation d'une matière composite stable, caractérisé en ce que l'on dissout dans un liquide au moins un monomère polymérisable et en ce que l'on polymérise ledit monomère de façon à créer un réseau tridimensionnel emprisonnant le liquide sous forme dispersée ou continue.

2) Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le liquide est un liquide organique et en ce que le monomère est entièrement soluble dans ledit liquide.

10 3) Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le liquide est une paraffine et en ce que le monomère est choisi parmi les composés à insaturation éthylénique.

15 4) Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que le composé à insaturation éthylénique est choisi parmi le styrène, les dérivés vinyliques, les esters de l'acide acrylique ou de l'acide métacrylique ainsi que leurs mélanges.

20 5) Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le liquide est une paraffine et en ce que le monomère polymérisable est un mélange de styrène et de divinylbenzène.

6) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en masse.

25 7) Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée en émulsion aqueuse.

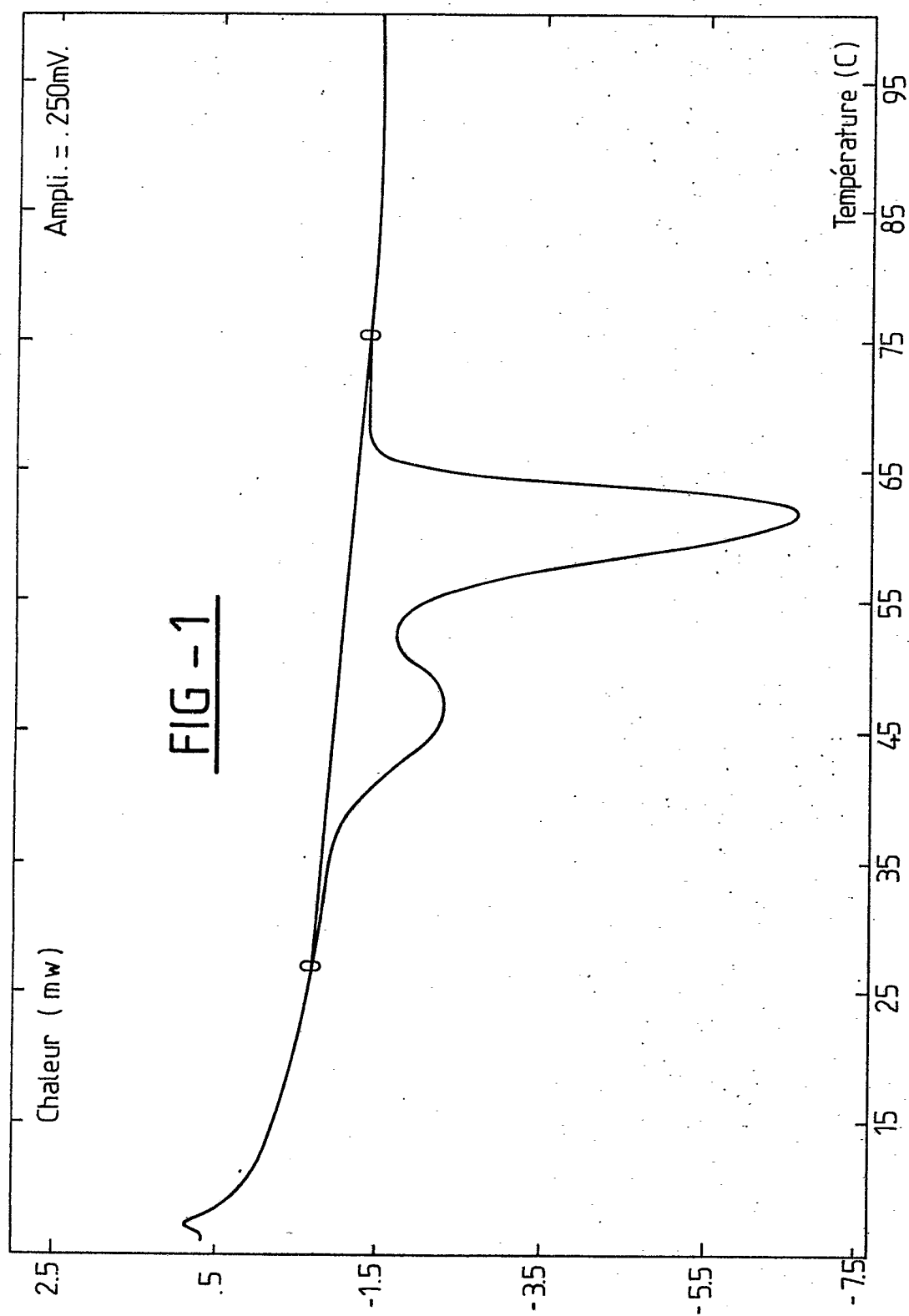
30 8) Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'émulsion est effectuée par traitement ultrasonore.

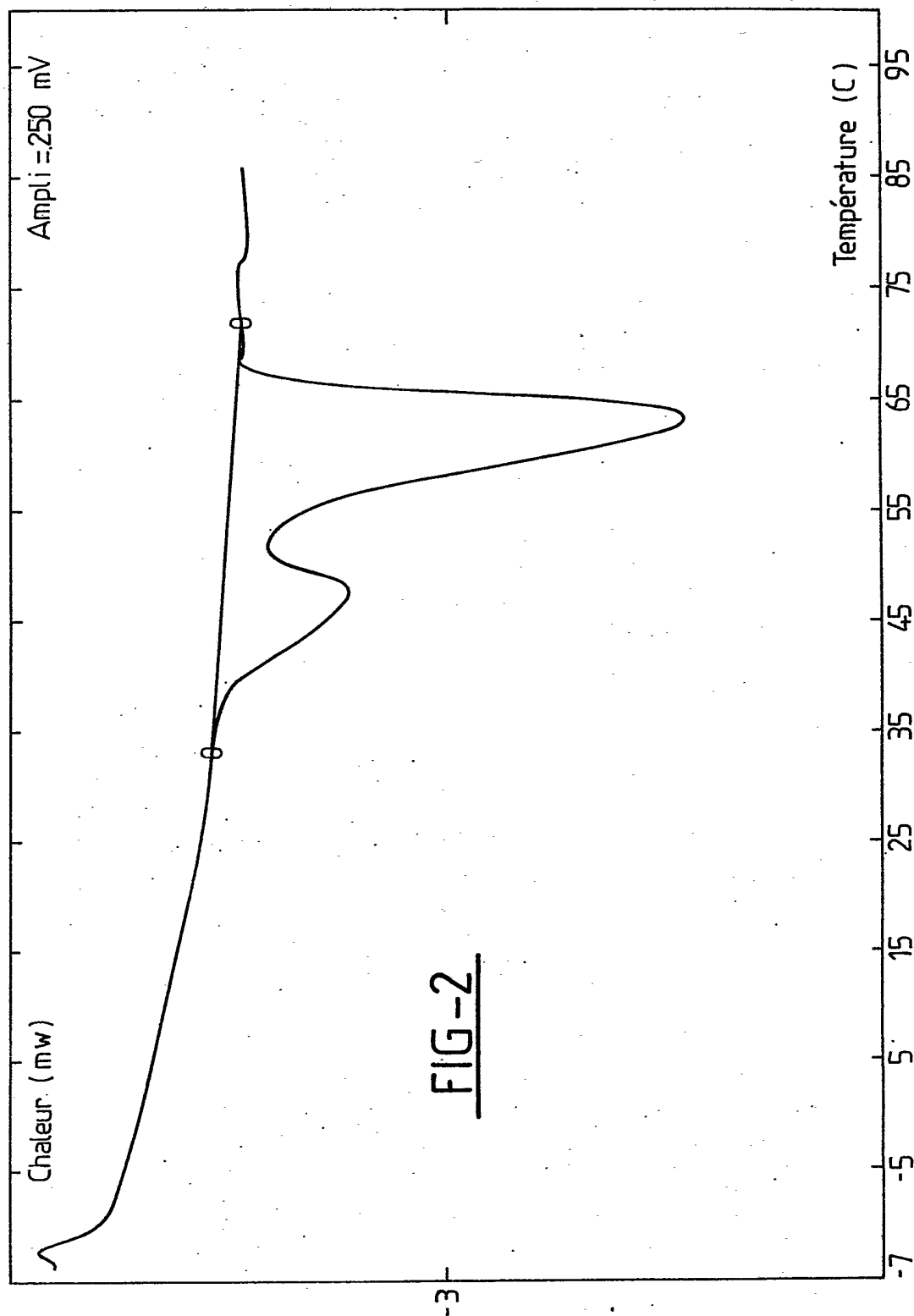
9) Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que la polymérisation est effectuée par chauffage.

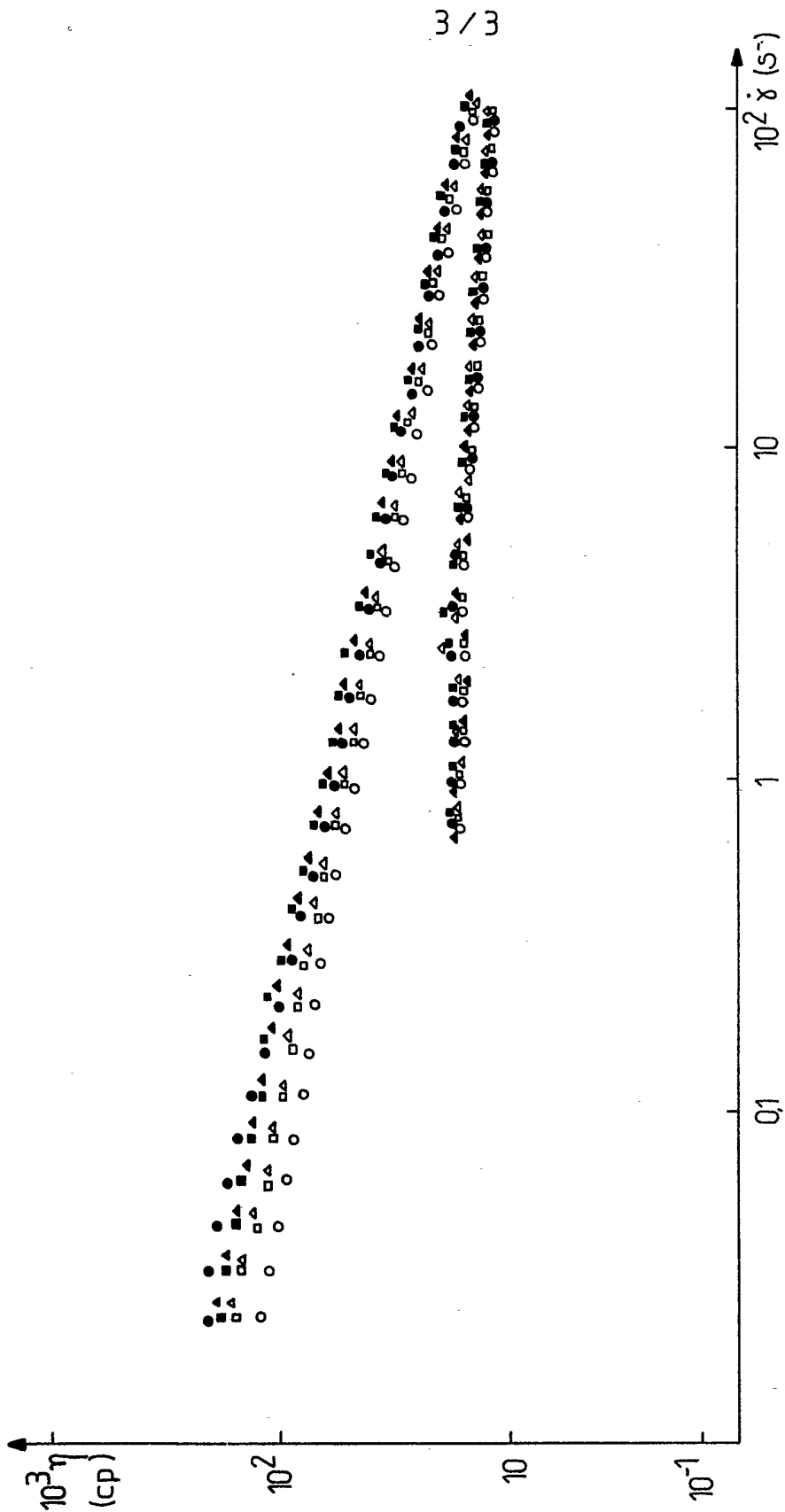
10) Procédé selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la quantité de monomère est comprise entre 5 et 40 % en poids du liquide.

5 11) Matériau composite obtenu par la mise en oeuvre du procédé selon l'une des revendications 1 à 10.

12) Application du matériau selon la revendication 11 au stockage et au transport de l'énergie.





FIG - 3