

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 12.09.12.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 14.03.14 Bulletin 14/11.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : MCI TECHNOLOGIES Société à res-
ponsabilité limitée — FR.

⑦② Inventeur(s) : GRALL PATRICK et LEUCK HERVE.

⑦③ Titulaire(s) : MCI TECHNOLOGIES Société à res-
ponsabilité limitée.

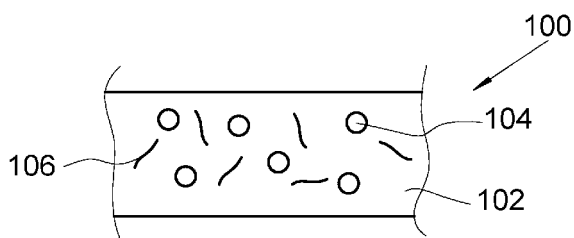
⑦④ Mandataire(s) : CABINET LE GUEN ET MAILLET
Société civile professionnelle.

⑤④ PRODUITS CONTENANT DES MATERIAUX A CHANGEMENT DE PHASE MICROENCAPSULES.

⑤⑦ Produits contenant des matériaux à changement de
phase microencapsulés

L'invention concerne un produit (100) comprenant:

- un liant (102),
- des microcapsules (104) contenant un matériau à
changement de phase, et
- une charge thermiquement conductrice (106) dont la
conductivité thermique est égale ou supérieure à 1 W.m-
1.K-1



La présente invention concerne des produits couvrants contenant des matériaux à changement de phase microencapsulés, ainsi qu'un radiateur électrique utilisant un de ces produits couvrants.

Il existe des produits qui comportent un liant dans lequel sont incorporées des microcapsules de matériaux à changement de phase (nommées MCP dans la suite de ce texte). De tels produits sont prévus pour stocker de l'énergie thermique lors de périodes chaudes et de restituer cette énergie thermique lors de périodes froides. Le stockage de cette énergie thermique est possible grâce aux changements de phase des MCP.

Au-delà d'une température ambiante, ou d'une plage de température ambiante, propre à chaque MCP, celui-ci se liquéfie en absorbant la chaleur ambiante (changement d'état endothermique appelé "fusion"). Lorsque la température ambiante diminue, le MCP se solidifie et restitue l'énergie stockée sous forme de chaleur latente (changement d'état exothermique appelé "cristallisation").

Dans le cadre de la cristallisation, le changement d'état est initié par une baisse de la température alors que la réaction libère de l'énergie sous forme de chaleur. Cette présence de deux phénomènes antagonistes dans une même réaction crée un certain équilibre, ce qui peut amener une cristallisation incomplète du MCP et donc diminuer l'efficacité de celui-ci d'autant plus que les produits actuels sont épais (entre 1 et 4 cm) ce qui amplifie le phénomène. Ce phénomène d'antagonisme des réactions est également observé dans le cadre de la fusion.

Un objet de la présente invention est de proposer un produit contenant des matériaux à changement de phase microencapsulés qui ne présente pas les inconvénients de l'art antérieur et qui en particulier permet un meilleur transfert de la chaleur lors de la solidification des MCP et une plus grande réactivité.

Cette réactivité est encore améliorée par une augmentation de la surface d'échange.

A cet effet, est proposé un produit comprenant:

- un liant,
- des microcapsules contenant un matériau à changement de phase, et
- une charge thermiquement conductrice dont la conductivité thermique est égale ou supérieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

L'invention propose également un enduit comportant le produit selon la variante précédente et un agent épaississant.

Avantageusement, l'agent épaississant comprend une charge de fibres de cellulose.

Avantageusement, l'enduit comporte en poids par rapport au poids total de l'enduit:

- 5 - entre 20% et 40%, préférentiellement 20,3%, de liant,
- entre 40% et 60%, préférentiellement 54%, de microcapsules de MCP,
- entre 10% et 30%, préférentiellement 13,5%, de charge thermiquement conductrice, et
- entre 10% et 20%, préférentiellement 12,2%, d'agent épaississant.

10 L'invention propose également une plaque de chauffage comportant des fibres de renfort et le produit selon la variante précédente dont le liant est composé d'un liant minéral et d'un liant organique.

Avantageusement, la plaque de chauffage comporte en poids par rapport au poids total de la plaque de chauffage:

- 15 - entre 12% et 42%, préférentiellement 24%, de liant minéral,
- entre 2% et 10%, préférentiellement 5%, de liant organique,
- entre 10% et 70%, préférentiellement 50%, de microcapsules de MCP,
- entre 14% et 20%, préférentiellement 16%, de charge thermiquement conductrice, et
- 20 - entre 1% et 5%, préférentiellement 5%, de fibres de renfort.

L'invention propose également un radiateur comportant une résistance électrique noyée dans une plaque de chauffage selon l'une des variantes précédentes.

Les caractéristiques de l'invention mentionnées ci-dessus, ainsi que d'autres, apparaîtront plus clairement à la lecture de la description suivante d'un exemple de réalisation, ladite description étant faite en relation avec les dessins joints, parmi
25 lesquels :

la Fig. 1 est une représentation schématique d'un produit selon l'invention, et

la Fig. 2 est une représentation schématique d'un enduit dérivé du produit de la Fig. 1,

30 la Fig. 3 est une représentation schématique d'un radiateur électrique comportant des plaques de chauffage dérivées du produit de la Fig. 1,

la Fig. 4 représente un radiateur électrique selon l'invention.

Dans la suite de la description, les différents pourcentages sont des pourcentages en masse.

La Fig. 1 montre un produit 100 comprenant:

- un liant 102,
- des microcapsules 104 contenant un matériau à changement de phase, et
- une charge thermiquement conductrice 106.

5 La charge thermiquement conductrice 106 est constituée d'éléments dont la conductivité thermique est égale ou supérieure à $1\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

Préférentiellement, le produit 100 ne comprend que les éléments précités.

L'intégration de la charge thermiquement conductrice 106 dans le produit 100 permet l'amélioration du transfert thermique de l'énergie nécessaire ou générée par la
10 réaction de changement de phase. Ceci lié à la grande surface d'échange du produit permet d'accroître dans de fortes proportions la réactivité des MCP.

Le produit 100 ainsi constitué prend la forme d'une peinture.

Le liant 102 est de préférence à base d'eau et d'alcool polyvinylique modifié ou tout autre liant compatible. L'alcool polyvinylique modifié est tel qu'un groupement
15 éthylène est greffé sur la chaîne carbonée principale et présente une bonne capacité d'accroche sur un grand nombre de surfaces.

La charge thermiquement conductrice 106 peut être une charge minérale, organique, métallique, inorganique.

La charge thermiquement conductrice 106 est de préférence à base d'oxyde
20 d'aluminium, mais elle peut être également:

- de l'oxyde de titane,
- du carbonate de calcium,
- de la poudre d'aluminium,
- de la poudre de kaolin,
- 25 - du graphite.

Les microcapsules 104 de MCP sont par exemple des microcapsules de paraffine mises en suspension dans l'eau.

La Fig. 2 montre un enduit 200 réalisé à partir du produit 100 de la Fig. 1 et qui peut s'appliquer sur des parois. L'enduit 200 comporte le produit 100 et un agent
30 épaississant 202 qui est incorporé au produit 100. L'agent épaississant 202 limite les phénomènes de fissuration de l'enduit.

Préférentiellement, l'enduit 200 ne comprend que les éléments précités.

L'enduit 200 comporte en poids par rapport au poids total de l'enduit 200:

- entre 5% et 40%, préférentiellement 20%, de liant 102,

- entre 30% et 70%, préférentiellement 55%, de microcapsules 104 de MCP,
- entre 5% et 40%, préférentiellement 15%, de charge thermiquement conductrice 106, et
- entre 5% et 30%, préférentiellement 10%, d'agent épaississant 202.

5 Les pourcentages sont donnés ci-dessus lorsque l'enduit 200 est en phase liquide, et que la phase liquide provient du liant 102 qui est une suspension dans un solvant, préférentiellement de l'eau, et des microcapsules 104 de MCP qui sont en suspension dans un solvant, préférentiellement de l'eau.

Le liant 102 est constitué de préférence de 6% à 15% d'alcool polyvinylique modifié dans de l'eau, préférentiellement de 12%, mais il peut être également un polymère acrylique modifié en dispersion aqueuse, du polyuréthane en dispersion aqueuse, ou tout autre liant apportant les mêmes propriétés.

Les microcapsules 104 de MCP sont préférentiellement un mélange de microcapsules 104 dosées à 40% - 60% dans de l'eau.

15 L'agent épaississant 202 est de préférence une charge de fibres de cellulose dont les diamètres des fibres dépendent de l'aspect final de l'enduit 200 qui doit être obtenu.

Lorsque l'enduit 200 est sec, il comporte en poids par rapport au poids total de l'enduit 200 pour les pourcentages particuliers définis ci-dessus:

- 4,4% de liant 102,
- 20 - 50,1% de microcapsules 104 de MCP,
- 27,5% de charge thermiquement conductrice 106, et
- 18% d'agent épaississant 202.

Un exemple particulier de l'enduit 200 est réalisé à partir de:

- 80 g de microcapsules 104 de MCP dans de l'eau,
- 25 - 20 g de carbonate de calcium 106,
- 30 g de liant 102, et
- 18 g de fibres de cellulose 202.

La viscosité de l'enduit 200 peut être réglée par l'ajout de fibres de cellulose complémentaires.

30 Un exemple d'un procédé de fabrication de 100 kg de l'enduit 200 comprend dans un récipient muni d'un agitateur:

- l'introduction de 54kg de microcapsules 104 de MCP en suspension à 50% dans l'eau,
- l'introduction de 13,5 kg de carbonate de calcium,

- l'introduction de 20,3 kg d'alcool polyvinylique modifié,
- l'introduction de 12,2 kg de fibres de cellulose, et
- l'attente de l'obtention d'une pâte constituant l'enduit 200.

Un exemple d'un autre procédé de fabrication de 100 kg de l'enduit 200 comprend dans un récipient muni d'un agitateur:

- l'introduction de 54 kg de microcapsules 104 de MCP en suspension à 50% dans l'eau,
- la mise en marche de l'agitateur,
- l'introduction de 13,5 kg de dioxyde de titane,
- l'introduction de 20,3 kg d'alcool polyvinylique modifié,
- l'introduction de 12,2 kg de fibres de cellulose, et
- l'attente de l'obtention d'une pâte constituant l'enduit 200.

L'enduit 200 ainsi obtenu peut être appliqué sur tout type de parois.

La Fig. 3 montre un radiateur électrique 50 comportant une résistance électrique 52 disposée dans une plaque de chauffage 300 dérivée du produit 100 de la Fig. 1.

La plaque de chauffage 300 comporte le produit 100 et des fibres de renfort 302, préférentiellement des fibres de verre, qui sont incorporées au produit 100. Ces fibres de renfort renforcent la structure de la plaque de chauffage 300. Les fibres de renfort sont par exemple des fibres de verre.

La plaque de chauffage 300 comprend ainsi:

- un liant 102,
- des microcapsules 104 contenant un matériau à changement de phase,
- une charge thermiquement conductrice 106, et
- des fibres de renfort 302, préférentiellement des fibres de verre.

Le liant 102 est composé d'un liant minéral et d'un liant organique.

Préférentiellement, la plaque de chauffage 300 ne comprend que les éléments précités.

La plaque de chauffage 300 comporte en poids par rapport au poids total de la plaque de chauffage 300:

- entre 10% et 45%, préférentiellement 24%, de liant minéral,
- entre 2% et 10%, préférentiellement 5%, de liant organique,
- entre 10% et 70%, préférentiellement 50%, de microcapsules 104 de MCP,
- entre 10% et 30%, préférentiellement 16%, de charge thermiquement conductrice 106, et

- entre 1% et 10%, préférentiellement 5%, de fibres de renfort 302, préférentiellement des fibres de verre.

Les pourcentages sont donnés ci-dessus lorsque la plaque de chauffage 300 est en phase liquide, et que la phase liquide provient du liant 102 qui est une suspension
5 dans un solvant, préférentiellement de l'eau, et des microcapsules 104 de MCP qui sont en suspension dans un solvant, préférentiellement de l'eau.

Le liant minéral est par exemple une solution de silice colloïdale.

Le liant organique est par exemple une dispersion aqueuse de polyuréthane qui apporte une certaine souplesse à la plaque de chauffage 300, mais il peut être
10 également un polymère acrylique modifié en dispersion aqueuse, un polymère styrène-acrylique en dispersion aqueuse, des alcools polyvinyliques modifiés, des éthers cellulotiques.

Les microcapsules 104 de MCP sont préférentiellement un mélange de microcapsules 104 dosées à 50% - 55% dans de l'eau.

15 La charge thermiquement conductrice 106 est de préférence de type kaolinique.

Les fibres de renfort 302 sont de préférence des fibres de verre d'une longueur comprise entre 1,5 à 5 mm, préférentiellement 3 mm.

Lorsque la plaque de chauffage 300 est sèche, elle comporte en poids par rapport au poids total de la plaque de chauffage 300 pour les pourcentages particuliers
20 définis ci-dessus:

- 20% de liant minéral,
- 5% de liant organique,
- 41% de microcapsules 104 de MCP,
- 26% de charge thermiquement conductrice 106, et
- 25 - 8% de fibres de renfort 302, préférentiellement de fibres de verre.

Un exemple d'un procédé de fabrication de 100 kg de la plaque de chauffage 300 comprend dans un récipient muni d'un agitateur:

- l'introduction de 40 kg de microcapsules 104 de MCP en suspension à 50% dans de l'eau,
- 30 - l'introduction de 40 kg de liant minéral contenant environ 40% en masse de charge thermiquement conductrice,
- l'introduction de 5 kg de liant organique,
- l'introduction de 5 kg de fibres de verre, et
- l'attente de l'homogénéisation du mélange.

La résistance électrique 52 prend la forme d'une trame chauffante couvrant le maximum de surface.

La résistance électrique 52 est placée au centre de la cavité d'un moule et le mélange obtenu par le procédé de fabrication précédent est coulé dans la cavité afin de
5 la remplir et de noyer la résistance électrique 52.

L'ensemble ainsi moulé est entreposé dans une étuve ventilée à 50°C pour séchage, par exemple pendant 24 heures, puis à 80°C pendant 12 heures.

L'ensemble ainsi séché constitue le radiateur électrique 50 auquel peuvent être adjoints un thermostat, des moyens de connexions électriques, un habillage...

10 Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples et modes de réalisation décrits et représentés, mais elle est susceptible de nombreuses variantes accessibles à l'homme de l'art.

REVENDICATIONS

- 1) Produit (100) comprenant:
 - un liant (102),
 - 5 - des microcapsules (104) contenant un matériau à changement de phase, et
 - une charge thermiquement conductrice (106) dont la conductivité thermique est égale ou supérieure à $1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- 2) Enduit (200) comportant le produit (100) selon la revendication 1 et un agent épaississant (202).
- 10 3) Enduit (200) selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'agent épaississant (202) comprend une charge de fibres de cellulose.
- 4) Enduit (200) selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce qu'il comporte en poids par rapport au poids total de l'enduit (200):
 - entre 20% et 40%, préférentiellement 20,3%, de liant (102),
 - 15 - entre 40% et 60%, préférentiellement 54%, de microcapsules (104) de MCP,
 - entre 10% et 30%, préférentiellement 13,5%, de charge thermiquement conductrice (106), et
 - entre 10% et 20%, préférentiellement 12,2%, d'agent épaississant (202).
- 5) Plaque de chauffage (300) comportant des fibres de renfort (302) et le produit
20 (100) selon la revendication 1 dont le liant (102) est composé d'un liant minéral et d'un liant organique.
- 6) Plaque de chauffage (300) selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'elle comporte en poids par rapport au poids total de la plaque de chauffage (300):
 - entre 12% et 42%, préférentiellement 24%, de liant minéral,
 - 25 - entre 2% et 10%, préférentiellement 5%, de liant organique,
 - entre 10% et 70%, préférentiellement 50%, de microcapsules (104) de MCP,
 - entre 14% et 20%, préférentiellement 16%, de charge thermiquement conductrice (106), et
 - entre 1% et 5%, préférentiellement 5%, de fibres de renfort (302).

7) Radiateur (50) comportant une résistance électrique (52) noyée dans une plaque de chauffage (300) selon l'une des revendications 5 ou 6.

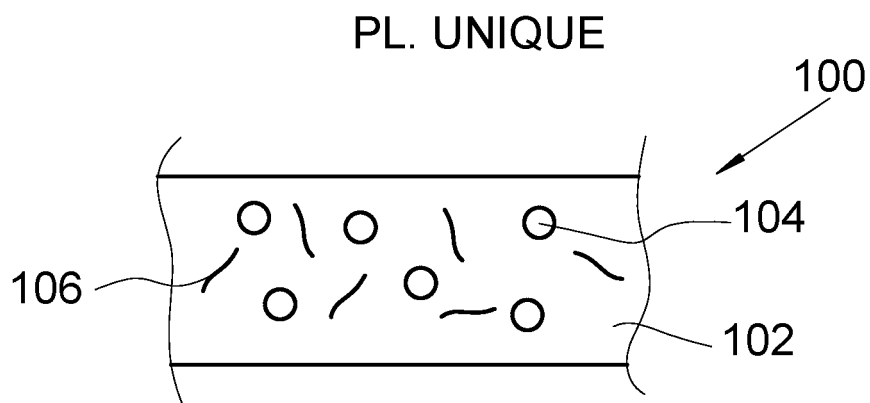


Fig. 1

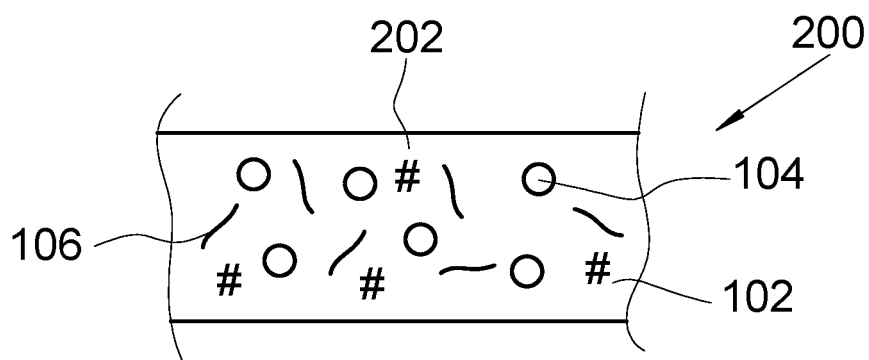


Fig. 2

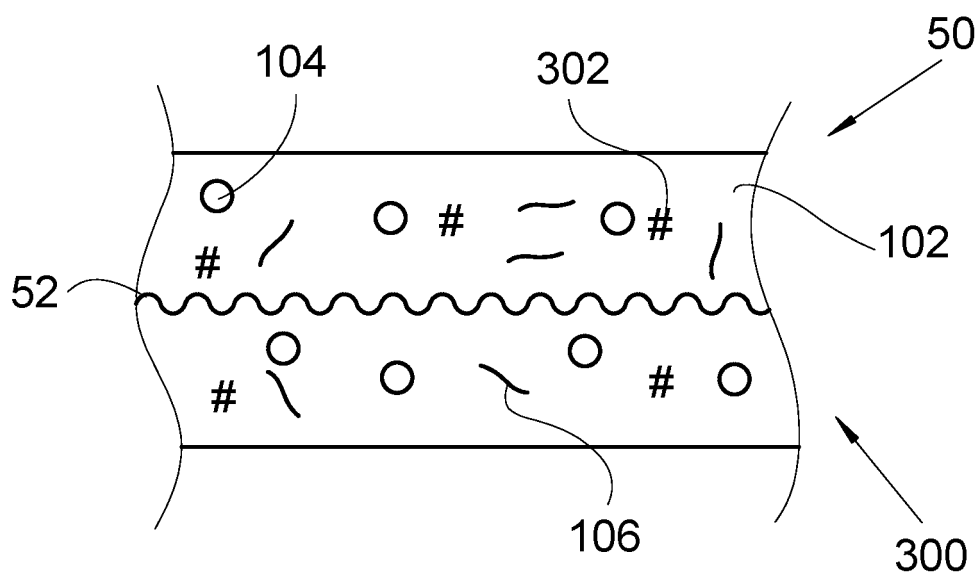


Fig. 3



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 771845
FR 1258565

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2009/199994 A1 (AMANO RYOTARO [JP]) 13 août 2009 (2009-08-13) * alinéas [0001], [0002], [0071], [0115] - [0119], [0208], [0212], [0260], [0266] * -----	1-7	C09K5/06 C09D5/24 C09D7/12 C08K7/14 F24H7/00 H05B3/20
X	WO 2011/105531 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]; TSUKAHARA AIICHIRO [JP]; ABE ISAMI [JP]) 1 septembre 2011 (2011-09-01) * alinéas [0005] - [0011], [0015], [0018] - [0020], [0038] - [0040] * -& EP 2 540 791 A1 (MITSUBISHI HEAVY IND LTD [JP]; NICHIAS CORP [JP]) 2 janvier 2013 (2013-01-02) -----	1-7	
X	US 4 747 240 A (VOISINET WALTER E [US] ET AL) 31 mai 1988 (1988-05-31) * colonne 1, ligne 4-29; exemples 1,2 * -----	1-7	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			C09K F28D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
4 juin 2013		Martinez Marcos, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1258565 FA 771845**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **04-06-2013**

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2009199994	A1	13-08-2009	CA 2595533 A1	03-08-2006
			EP 1857520 A1	21-11-2007
			KR 20070097100 A	02-10-2007
			US 2009199994 A1	13-08-2009
			WO 2006080346 A1	03-08-2006

WO 2011105531	A1	01-09-2011	CN 102812103 A	05-12-2012
			EP 2540791 A1	02-01-2013
			JP 2011178867 A	15-09-2011
			US 2012305213 A1	06-12-2012
			WO 2011105531 A1	01-09-2011

EP 2540791	A1	02-01-2013	CN 102812103 A	05-12-2012
			EP 2540791 A1	02-01-2013
			JP 2011178867 A	15-09-2011
			US 2012305213 A1	06-12-2012
			WO 2011105531 A1	01-09-2011

US 4747240	A	31-05-1988	AUCUN	
