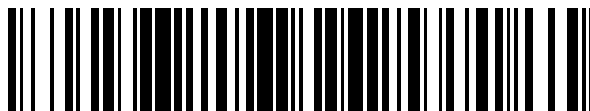


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 444**

21 Número de solicitud: 201700079

51 Int. Cl.:

C09K 5/02 (2006.01)

F03D 80/40 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

01.02.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.08.2018

Fecha de concesión:

30.04.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

09.05.2019

73 Titular/es:

**GAMESA INNOVATION & TECHNOLOGY, S.L.
(100.0%)**

**Parque Tecnológico de Bizkaia, Edificio 100
48170 Zamudio (Bizkaia) ES**

72 Inventor/es:

**MARTINEZ GOITANDIA, Amaia;
BLANCO MIGUEL, Miren;
MUÑOZ BABIANO, Almudena y
GARCÍA MIGUEL, Olatz**

54 Título: **Empleo de materiales de cambio de fase para retardar la formación de hielo o producir deshielo en aerogeneradores**

57 Resumen:

Empleo de materiales de cambio de fase para retardar la formación de hielo o producir deshielo en aerogeneradores.

Esta invención se refiere al empleo de materiales de cambio de fase (PCMs) para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores. Asimismo, se refiere al método para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores basado en el empleo de materiales de cambios de fase (PCMs) que comprende a) la obtención de los PCMs y b) la incorporación de los PCMs obtenidos a los diferentes elementos del aerogenerador.

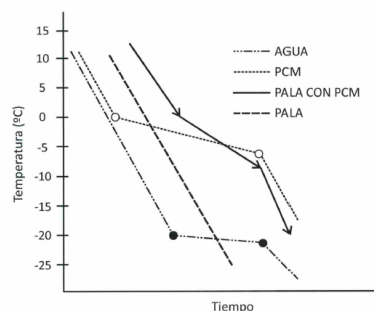


FIG. 2

ES 2 677 444 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP 11/1986.

DESCRIPCIÓN**EMPLEO DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE PARA RETARDAR LA FORMACION DE HIELO O PRODUCIR DESHIELO EN AEROGENERADORES****Campo de la invención**

5

La presente invención se refiere en general al empleo de materiales de cambio de fase (PCMs) para retardar la formación de hielo o producir deshielo. En particular se contempla el empleo de este tipo de materiales con este fin en aerogeneradores. Además se contempla el método para retardar la formación de hielo o producir deshielo mediante la incorporación de los PCMs en los diferentes componentes de los aerogeneradores.

Antecedentes de la invención

Las palas de aerogenerador instaladas en climas fríos y grandes altitudes están expuestas a la formación de hielo y problemas de crecimiento y acreción del mismo. Este fenómeno afecta al diseño de un aerogenerador de diferentes formas: la formación de hielo causará efectos graves en la aerodinámica y, también, afectará al comportamiento estructural de la turbina. Los efectos de la temperatura y, especialmente, la formación de masas de hielo en la estructura, pueden cambiar las frecuencias naturales de las palas del aerogenerador provocando problemas dinámicos en toda la turbina y, por lo tanto, reduciendo la Producción Anual de Energía (AEP, *Annual Energy Production*) y afectando negativamente a la curva de potencia. Por otra parte, si la curva de potencia es demasiado baja, la adhesión del hielo puede incluso generar paradas no programadas, lo que afecta de forma severa a la producción de energía. Además, el sistema de control puede verse afectado y los instrumentos de control pueden llegar a congelarse o helarse dando información errónea al sistema de control de la turbina.

La integridad estructural de la turbina puede verse afectada por el importante desequilibrio producido por la formación asimétrica de hielo, por resonancias causadas por los cambios de las frecuencias naturales de los componentes, superando las cargas de fatiga diseñadas y dando lugar a paradas no programadas, con el aumento correspondiente de los costes de operación (OPEX, *Operational Expenditure*). Además, la seguridad de la turbina eólica, así como de su entorno, se verá también afectada por la formación de hielo o, en general, por su funcionamiento en clima frío. Los fragmentos de hielo despegados, o incluso los grandes pedazos de hielo que puedan caer desde el rotor, pueden dañar a personas o animales o

causar daños materiales. Incluso, en algunos países, la legislación obliga a parar los aerogeneradores en presencia de hielo por los temas de seguridad anteriormente mencionados con el consiguiente lucro cesante.

- 5 En el estado de la técnica se han desarrollado diversos métodos anti-hielo y deshielo, como por ejemplo los basados en nanorecubrimientos y otras superficies nanoestructuradas o sistemas activos de deshielo basados en tejidos calefactables.

Existen ciertas estrategias basadas en la biomimética (*Tak Sing Wong et al "Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity" (2011) Nature 477,443–447*)
 10 que abordan diferentes aspectos como, por ejemplo, el desarrollo de superficies omnifóbicas, tan resbaladizas que impiden la formación de hielo, inspiradas en plantas carnívoras, o el desarrollo de superficies superhidrofóbicas, combinando rugosidad superficial con una baja energía superficial y una dimensión fractal en la micro y nanoescala,
 15 como en la flor de loto (*Jianyong Lv et al. "Bio-inspired strategies for anti-icing" (2014) ACS Nano 8 (4), pp 3152-3169; Michael J. Kreder et al "Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery?" (2016) Nature Reviews Materials, 1; Kshitij C. Jha et al. "On modulating interfacial structure towards improved anti-icing performance" (2016) Coating 6 (1), 3*).

20

Los materiales de cambio de fase (PCMs "*Phase Change Materials*") son utilizados como materiales para el almacenamiento térmico de energía en diferentes campos de aplicación, dependiendo del rango de trabajo del material PCM seleccionado. Los PCMs son sustancias con altos calores de fusión que funden y solidifican a una temperatura concreta,
 25 almacenando y liberando grandes cantidades de energía térmica. Cuando el material congela libera energía en forma de calor latente de cristalización y, cuando funde, almacena calor en forma de calor latente de fusión. Este fenómeno es debido a que un cambio de fase involucra grandes cantidades de calor sin que la temperatura del material varíe. En función de su composición se clasifican en:

30

- Orgánicos (parafinas o no parafinas como ésteres, alcoholes o ácidos)
- Inorgánicos (sales hidratadas o metálicas)
- Eutécticos (orgánico-orgánico; orgánico-inorgánico; inorgánico-inorgánico)

35 En los últimos años, los PCMs han suscitado un gran interés en el mercado energético

debido a que, a diferencia de los materiales convencionales de almacenamiento, como pueden ser los de calor sensible, los PCMs adsorben y liberan calor casi a temperatura constante. Además, son capaces de almacenar entre 5-14 veces más calor por unidad de volumen.

5

Los PCMs se emplean en diferentes sectores industriales como reguladores térmicos, como por ejemplo en la construcción. Sin embargo, las únicas referencias encontradas sobre el empleo de PCMs para anti-hielo son las siguientes:

- 10
- La adición/introducción de PCMs en líquidos confinados entre la superficie sólida y el hielo para reducir la adhesión del hielo (capa lubricante) (*Michael Berger et al. "Anti-icing strategies inspiring in nanotechnology and biology" 18 de marzo de 2014 [online] Disponible en <http://www.nanowerk.com/spotlight/spotid=34823.php>*). Sin embargo, esta estrategia tiene el inconveniente de que el líquido desaparece de la superficie sólida con el tiempo, por lo que la eficacia de esta tecnología puede ser limitada en el tiempo. A diferencia de esta estrategia, la aproximación propuesta en la presente invención emplea sustancias, que pueden estar confinadas, o ancladas químicamente en los materiales de los aerogeneradores, como puede ser, por ejemplo, en la propia pintura, siendo ésta la que entra en contacto con el agua y hielo superficiales.
- 15
- Recubrimiento basado en PCMs en combinación con materiales de baja energía superficial que sufre un cambio de fase sólido-sólido con el consiguiente cambio de volumen (expande a temperaturas inferiores a 0 °C) que actúa rompiendo la capa de hielo depositada (*Brian Dixon et al. "Novel Phase Change Material Icephobic Coating for Ice Mitigation in Marine Environments" The 12th Annual General Assambly of IAMU [online] Disponible en <http://iamu-edu.org/wp-content/uploads/2014/07/Novel-Phase-Change-Material-Icephobic-Coating-for-Ice-Mitigation-in-Marine-Environments1.pdf>*). La principal diferencia entre ésta estrategia y la aproximación propuesta en la presente invención es que en esta última se emplean PCMs con cambios de fase sólido-líquido que, generalmente, presentan mayores entalpías de fusión y cristalización. Además, al contemplarse el uso de PCM confinados, la aproximación propuesta no conlleva cambios importantes de volumen de los PCMs cuando están incluidos en los materiales del aerogenerador durante el cambio de fase del PCM, evitando así posibles formaciones de craqueos en dichos materiales durante el uso.
- 20
- 25
- 30
- 35

A pesar de las necesidades en el estado de la técnica, hasta el momento no se ha descrito la utilidad de los PCMs como solución anticongelante en aerogeneradores.

5 Ahora, en la presente invención, los autores contemplan por primera vez el empleo de este tipo de materiales PCMs como medio de almacenamiento energético en los materiales de los aerogeneradores, principalmente en las palas, para retardar la formación de hielo o producir deshielo.

10 Los autores de la presente invención han podido demostrar, en base a un importante trabajo de investigación, que la incorporación de PCMs en el recubrimiento o material estructural de los diferentes componentes de los aerogeneradores, en condiciones específicas, retrasa la formación de hielo, incrementando por tanto el AEP.

15 Para ello, han desarrollado un método que permite incorporar los PCMs en los diferentes componentes del aerogenerador con el fin de retardar de forma óptima la formación de hielo o producir deshielo.

20 En el método desarrollado los PCMs se pueden emplear confinados, bien en cápsulas (orgánicas o inorgánicas) o bien impregnados en soportes orgánicos, para prevenir que el PCM exude durante el cambio de fase. También se contempla la posibilidad de que los PCMs, confinados o no, puedan estar anclados al material de los diferentes componentes del aerogenerador a través de uniones covalentes reversibles o irreversibles. Los PCMs se pueden incorporar a la pintura o recubrimiento que cubre los diferentes elementos del
25 aerogenerador; al material que compone la estructura interna de los diferentes elementos del aerogenerador; a la masilla (material para dar forma a defectologías identificadas una vez desmoldeada la pala) o como una capa fina depositada sobre la superficie mediante esprayado

30 **Objeto de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención contempla el empleo de los PCMs para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de un aerogenerador.

35 En un segundo aspecto se contempla el método para retardar la formación de hielo o

producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores basado en el empleo de materiales de cambios de fase (PCMs).

5

Breve descripción de las figuras

Figura 1. Esquema del proceso de encapsulación in-situ de los materiales de cambio de fase (PCMs).

10 **Figura 2.** Cristalización del PCM y funcionamiento teórico de la pintura aditivada con PCMs.

Descripción de la invención

En base a la problemática existente en el estado de la técnica con la formación de hielo, especialmente en relación con los aerogeneradores, y de manera particular en sus palas, los autores de la presente invención han desarrollado un método para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores basado en el empleo de materiales de cambios de fase (PCMs).

20 Así, en una realización principal de la presente invención, se contempla, por primera vez, el empleo de PCMs, tanto sintetizados como comerciales, para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de un aerogenerador.

Los PCMs empleados en la presente invención deben cumplir con los siguientes requisitos:

25

- El material tiene que estar:
 - o Confinado, bien mediante su impregnación en un soporte inorgánico, o encapsulado en micro-nanocápsulas orgánicas o inorgánicas, o bien
 - o Anclado químicamente al material de los diferentes elementos de los aerogeneradores, para evitar que éste se exude. En este caso, el material puede estar o no confinado.
- La temperatura de comienzo de la cristalización debe situarse en el rango de -10°C a 10°C para un emplazamiento estándar, manteniéndose la cristalización en el mayor rango posible.
- El calor latente de cristalización y fusión debe ser lo más alto posible (cuanto

35

mayor sea el calor latente, mayor será la capacidad de almacenamiento).

- Los PCMs, cuando están confinados, deben poder dispersarse fácilmente en los materiales empleados para la fabricación del aerogenerador, como por ejemplo en la pintura base o resina estructural o masilla de los componentes del aerogenerador.

5

Actualmente existen PCMs disponibles comercialmente en el mercado si bien, en la presente invención, también pueden emplearse PCMs sintetizados (parafinas) siempre que se cumplan los requisitos mencionados anteriormente. Los PCMs sintetizados o comerciales se seleccionan de entre parafinas orgánicas, ésteres, alcoholes, ácidos, mezclas eutécticas o sales inorgánicas hidratadas.

10

En otro aspecto principal de la invención se contempla el método para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes componentes de los aerogeneradores basado en el empleo de materiales de cambio de fase (PCMs) (de aquí en adelante método de la invención).

15

El método de la invención comprende las siguientes etapas:

20

- a) obtención de los PCMs; e
- b) incorporación de los PCMs a los diferentes elementos del aerogenerador (como por ejemplo: palas, góndola, instrumentación, generador, convertidor, elementos de acondicionamiento térmico, etc).

25

Como se ha mencionado anteriormente, los PCMs obtenidos pueden estar confinados o no. En el caso de no estar confinados, la incorporación (b) de los PCMs se lleva a cabo mediante su anclaje químico al material de los diferentes elementos de los aerogeneradores, a través de uniones covalentes reversibles o irreversibles. En el caso de los PCMs confinados, el anclaje químico es opcional.

30

En una realización particular del método de la invención, los PCMs obtenidos están confinados. De forma preferida, el confinamiento de los PCMs se puede llevar a cabo mediante:

35

- i) la encapsulación de los PCMs en cápsulas nano o micrométricas,

orgánicas o inorgánicas, o

ii) la impregnación de las PCM's en un soporte inorgánico, como pueden ser zeolitas, bentonitas, o incluso materiales carbonosos tipo grafito.

5

En una realización aún más preferida del método de la invención, el confinamiento de los PCM's se lleva a cabo mediante su nano-microencapsulación. Más preferiblemente, dicha encapsulación de PCM's se basa en la utilización de nano-microcápsulas inorgánicas, con un comienzo de la cristalización en el rango -10°C a 10°C .

10

El PCM se encapsula en cápsulas nano/micro-métricas elaboradas mediante materiales inertes tales como sílice, titanio o zirconio (o mezclas de los mismos). Estas cápsulas tienen formas y tamaños apropiados a medida de las necesidades de los PCM's a encapsular, para poder así introducirlos en los sistemas de trabajo deseados evitando fugas. Además, el uso de este tipo de materiales mejora la eficiencia térmica de la zona de trabajo debido a su pequeño tamaño, que lleva asociado un aumento de la superficie de contacto y, por lo tanto, mejora en el funcionamiento térmico.

15

El confinamiento de los PCM's en nano/microcápsulas inorgánicas comprende las siguientes etapas:

20

A. Creación de una emulsión o microemulsión, como por ejemplo emulsiones del tipo aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) o emulsiones dobles W/O/W o O/W/O. Para el caso particular de una emulsión O/W, el proceso comprendería los siguientes pasos:

25

1) la obtención de una mezcla que comprende un agente surfactante o mezcla de surfactantes, PCM's y agua, a una temperatura de trabajo comprendida entre $25-200^{\circ}\text{C}$, donde el porcentaje en peso del surfactante en la mezcla es del 1-30% y el porcentaje en peso de

PCM's en la mezcla es de 1-50% y

30

2) la agitación mecánica o por ultrasonidos de la mezcla obtenida en

1), hasta la obtención de la emulsión de gotas de PCM en agua,

B. Adición de un precursor inorgánico gota a gota sobre la emulsión/microemulsión creada en A) para la formación de una microcápsula inorgánica alrededor de cada gota de PCM mediante procesos sol-gel,

35

C. Limpieza de las cápsulas formadas en B) con un disolvente para eliminar

los restos de surfactante y de PCMs no encapsulados,

D. Secado en una estufa de vacío de las cápsulas obtenidas tras el paso C) durante 4-24 horas a una temperatura entre 25-300°C, y

E. Obtención de nano/microcápsulas inorgánicas rellenas de PCM con un tamaño de entre 30 nm y 30 µm.

5

De forma detallada, para llevar a cabo el encapsulamiento de los PCMs (ej. parafinas orgánicas, ésteres, alcoholes, ácidos o mezclas eutécticas o sales inorgánicas hidratadas), según el método descrito, es necesario crear una emulsión o microemulsión, como por ejemplo emulsiones del tipo aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) o emulsiones 10 dobles W/O/W o O/W/O, dependiendo de la naturaleza del PCM. Para la formación de la emulsión es necesario añadir agentes tenso-activos o surfactantes de naturaleza aniónica, catiónica, o no iónica, tales como, por ejemplo, Triton X, Span 80, Span 60, Tween 20, Tween 80, PVP (polivinilpirrolidona), AOT (Dioctil Sulfosuccinato de Sodio), o mezcla de 15 surfactantes, que se seleccionan en función del PCM a encapsular y que ayudan a la formación de la emulsión y a la estabilización de la misma, ya que disminuyen la tensión superficial del líquido obteniendo el tamaño de gota deseado. El tamaño de gota es por tanto modulable y está relacionado con el tamaño de cápsula obtenido y este tamaño será definido en función de la matriz donde vaya a dispersarse la cápsula. La temperatura 20 también puede ayudar a la estabilización de la emulsión o microemulsión por lo que se recomienda trabajar a temperaturas de entre 25-200°C. El tamaño de las gotas que se forman en la emulsión o microemulsión depende en gran medida de la proporción de surfactante-PCM/agua, siendo el porcentaje en peso del surfactante en la mezcla de entre 1-30% y el porcentaje de PCMs en la mezcla de entre 1-50%.

25

Además de los surfactantes y ratios surfactante-PCM/agua, también es importante la agitación utilizada para el desarrollo de la emulsión/microemulsión. Por ello, tal y como se ha mencionado anteriormente, en esta realización particular del método de la presente invención se contempla tanto la agitación mecánica como la agitación por ultrasonidos. 30 Dependiendo del tamaño de gota deseado se utilizarán más o menos revoluciones durante la agitación, estando de forma preferida la agitación mecánica comprendida entre 3000 y 24000 rpm y la agitación por ultrasonidos entre 20 y 70 W, hasta la obtención de la emulsión de gotas de PCM en agua.

35 Una vez desarrollada la emulsión con el material cambio de fase seleccionado y los

surfactantes óptimos, el siguiente paso del proceso es la adición del precursor inorgánico gota a gota sobre la micro/emulsión creada con el PCM deseado. El precursor puede ser de diferentes materiales inertes, tales como sílice, titanio o zirconio.

5 En realizaciones preferidas se emplean precursores de silicio, tales como TEOS (tetraetilortosilicato), TMOS (tetrametilortosilicato), SiCl_4 (tetracloruro de silicio), GTPMS (3-glicidoxipropil) metildietoxisilano), APTMS ((3-aminopropil)-dietoximetilsilano), MPTMS (3-metacriloxi-propil-trimetoxi-silano), MTMS (metiltrimetoxysilano), HDTMS (hexadecil – trimetoxi-silano), entre otros.

10

Previamente a ser añadido sobre la emulsión, el precursor puede o no ser hidrolizado, añadiéndole agua y un catalizador (p.ej. ácido clorhídrico, ácido acético, ácido nítrico) en una concentración óptima que acidifique la solución hasta alcanzar un pH entre 1 y 4, para que dicha hidrólisis pueda llevarse a cabo.

15

Una vez el precursor esté hidrolizado se añade sobre la emulsión gota a gota para que se vaya situando alrededor de las gotas de PCM creadas. El precursor hidrolizado se sitúa alrededor de las gotas de PCM de la emulsión y gracias al surfactante se crean puentes de hidrogeno que hacen que se forme una capsula alrededor de cada gota. Una vez finalizada la reacción de condensación, se limpian las cápsulas formadas con el disolvente adecuado (que se seleccionará en base a la naturaleza del PCM y deberá ser soluble en él) como podría ser agua, etanol, propanol, éter, acetona entre otros, para eliminar los restos de PCM que no se hayan encapsulado, y se deja secando en una estufa entre 4-24 horas a una temperatura de entre 25-300°C

25

Para el estudio del tamaño de las gotas de las emulsiones, se puede emplear un sistema de difracción de luz que permite, mediante láser, el estudio del tamaño de gota obtenido en cada emulsión, Masterziser 2000. Así, mediante el control de tamaño de gota se podrán sintetizar cápsulas del tamaño deseado.

30

Para la caracterización de las cápsulas obtenidas se utiliza principalmente un equipo de calorimetría diferencial de barrido (*Differential scanning calorimeter-DSC*) (ej. Mettler Toledo HP DSC827) para el estudio de las energías de almacenamiento y las temperaturas de fusión-cristalización, así como la estabilidad de los materiales desarrollados a lo largo de varios ciclos consecutivos de enfriamiento-calentamiento.

35

Esta realización particular del método de la invención permite la obtención de PCMs sintetizados o comerciales encapsulados que presentan unas entalpías de cristalización (ΔH_c) y de fusión (ΔH_m) óptimas, lo más elevadas posibles para que se libere una cantidad de calor elevada durante el cambio de fase, y unas temperaturas de cristalización (T_c) y de fusión (T_m) adecuadas para permitir el desarrollo de pinturas que trabajen en el rango de temperaturas adecuado, según se describen anteriormente. Estos PCMs permiten reducir la formación de hielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores, de forma particular en las palas de los aerogeneradores, retrasando la acumulación de hielo alrededor de 15-30 minutos, dependiendo del tipo de PCMs y la técnica empleada en la medición, incrementando el AEP.

El encapsulamiento de los materiales de cambio de fase (PCMs) en base al método descrito, permite obtener cápsulas de entre 30 nm y 30 μ m mediante la combinación de la tecnología sol-gel con técnicas de emulsiones /microemulsiones, como por ejemplo emulsiones del tipo aceite en agua (O/W), agua en aceite (W/O) o emulsiones dobles W/O/W o O/W/O.". Mediante esta técnica se puede controlar el tamaño y la forma de las cápsulas a sintetizar, lo que permite elaborar cápsulas a medida.

En la etapa b) del método de la presente invención, los PCMs confinados se pueden incorporar 1) a la pintura o recubrimiento que cubre los diferentes elementos del aerogenerador; 2) al material que compone la estructura interna de los diferentes elementos del aerogenerador (resina o fibras empleadas en la fabricación de los composites), 3) a la masilla o 4) como una fina capa en la superficie de los mismos mediante un esprayado.

En el caso de la pintura o recubrimiento, cuando se emplean PCMs confinados (parafinas orgánicas, ésteres, alcoholes, ácidos, mezclas eutécticas o sales inorgánicas hidratadas), el tamaño del confinamiento debe ser inferior a 30 micras. En el caso de la resina, utilizada en la estructura interna de los diferentes componentes del aerogenerador o la masilla, los PCMs (inorgánicos u orgánicos), cuando estén confinados, el tamaño permitido de confinamiento podría ser superior, llegando incluso a cápsulas de 1 mm.

En el caso de la masilla, pintura o recubrimiento de los diferentes componentes del aerogenerador, la incorporación de los PCMs confinados se lleva a cabo mediante los siguientes pasos:

- la dispersión de los PCMs confinados en la masilla o en la pintura (o recubrimiento) que cubre los diferente componentes del aerogenerador en un porcentaje situado entre un 5 y un 70% en peso, bien sea la dispersión directa o a través de una predispersión de los PCMs en un solvente compatible con la pintura, y

5 - la aplicación de la dispersión a los diferentes componentes del aerogenerador mediante espátula, rodillo, brocha, spray o inmersión.

Para reducir la viscosidad de la dispersión se puede añadir además un disolvente (ej. N-butilacetato, butaodiol, etc) compatible con la base de la pintura y/o un agente tixotrópico y
10 mezclarlo con la solución durante un tiempo comprendido entre 2-15 min.

En el caso de la resina, la incorporación se lleva a cabo mediante la dispersión de los PCMs confinados mediante métodos mecánicos o ultrasonidos. Las resinas se emplearán para la preparación de los materiales compuestos que componen el interior de los diferentes
15 elementos del aerogenerador mediante métodos de infusión, empleo de preimpregnados, moldeo manual sobre molde (hand lay up), moldeo por transferencia de resina, pultrusión, polimerización in-situ, etc.

En el caso de las fibras empleadas para la fabricación de composites que componen el
20 interior de los diferentes elementos del aerogenerador, la incorporación se lleva a cabo mediante el impregnado de una dispersión de los PCMs confinados sobre dichas fibras o mediante la inmersión de dichas fibras en una dispersión de PCMs confinados.

En realizaciones preferidas del método de la invención, los PCMs (confinados o mediante
25 anclaje químico) se emplean en las palas del aerogenerador. En este caso, ante la generación de hielo, el PCM está fundido y comienza a descender la temperatura acercándose al inicio de la cristalización del PCM entre -10°C y 10°C. El descenso de temperatura de la pala aditivada se ve amortiguado ya que el material libera su calor latente para transformarse en sólido manteniendo la temperatura en el rango de su cambio de fase
30 (pendiente menos pronunciada en comparación con la pala "sin aditivar"- ver **figura 2**).

La presente invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, los cuales no pretenden ser limitativos del alcance de la invención.

Ejemplos**Ejemplo 1. Obtención de microcápsulas de sílice rellenas de PCMs mediante tecnología sol-gel partiendo de emulsiones aceite en agua O/W**

5 Para el desarrollo de las cápsulas de PCM, se disolvieron entre 0,1 y 2 g de polivinil alcohol (PVA) de alto peso molecular en agua a una temperatura comprendida entre 25°C y 100°C. Por otra parte se pesaron entre 1 y 20 g de PCM (se emplearon dos tipos de PCMs, hexadecano y octadecano) que fueron mezclados a una temperatura entre 25°C y 100°C con un porcentaje de surfactante (Tween 80) de entre un 1% y un 50% respecto de la

10 cantidad de PCM adicionado (preferiblemente entre un 20% y un 40%). Una vez se disolvió la solución de PVA, se añadió sobre la disolución de PCM gota a gota y se mantuvo en agitación a 15000 rpm durante un tiempo entre 1 y 4h para formar la emulsión PCM-agua. Mientras se esperaba el tiempo indicado, se mezclaron TEOS, GPTMS y ácido acético en la proporción 1:0.5:0.05 y se dejaron en agitación durante un tiempo entre 1 y 3 h a una

15 temperatura entre 25°C y 100°C para que empezara a tener lugar la hidrólisis de los precursores. Después del tiempo indicado, se enfrió la reacción y se dejó en agitación. La solución fue centrifugada obteniéndose las microcapsulas de sílice rellenas de PCM. Dichas cápsulas se lavaron varias veces con etanol para eliminar los restos de surfactante y restos de PCM que no habían sido encapsulados. Finalmente el sólido obtenido se secó en una

20 estufa de vacío entre 8-24 horas a una temperatura de entre 50-200°C.

Ejemplo 2. Ensayo de funcionalidad**A.- Ensayo en Peltier**

25

Este ensayo consistió en la formación de una gota de agua en un panel pintado con coating de referencia sin PCMs y con un coating con cápsulas de PCMs (5, 15 y 25% de cápsulas de Parafina Tipo 1 y 10% de cápsulas Parafina Tipo 2) (ver tabla 1).

30 La temperatura se disminuyó de 5 en 5°C manteniendo en isoterma durante 2-10 min hasta alcanzar los -20°C. Los parámetros de medida fueron:

- Temperatura en superficie
- Tiempo de congelación de gota

Tabla 1. Resultados ensayo en Peltier.

| T° Peltier | Referencia | Panel+Pintura- 5%Parafina Tipo 1 | Panel+Pintura- 15% Parafina Tipo 1 | Panel+Pintura- 25% Parafina Tipo 1 | 10% Parafina Tipo 2 |
|-----------------|------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--|------------------------|
| 25 | 25,2 | 23,5 | 23,2 | 23 | |
| 20 | 22,2 | 21,7 | 22,5 | 21,1 | |
| 15 | 18,9 | 19,5 | 20,3 | 18,8 | |
| 10 | 15,4 | 16 | 17,6 | 15,6 | |
| 5 | 12,3 | 13,5 | 14,7 | 13,3 | |
| 0 | 9 | 10,4 | 11,4 | 10,7 | |
| -5 | 5,8 | 8 | 9,8 | 8,5 | |
| -10 | 2,9 | 5,2 | 7,5 | 5,8 | |
| -15 | 0,5 | 2,7 | 5 | 3,7 | |
| -20 (t: 0) | -0,2 | 2 | 4,9 | 0,7 | |
| -20 (t:5') | -1,4 | 0,7 | 2,9 | -1,9 | |
| -20 (t: 10') | -1,9 | 0,3 (tres gotas congeladas) | 0,3 | -2 | |
| -20 (t: 15') | | | -0,3 (una gota congelada) | -2 | 1 gota congelada |
| -20 (t: 20') | | | -0,4 (tres gotas congeladas) | -2,4 | 3 gotas congeladas |
| -20 (t: 25') | | | | -3,5 | |
| -20 (t: 30') | | | | -4,5 (no comienzo de la congelación de la gota) | |

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluyó lo siguiente:

5

- Las PCMs son capaces de retrasar la formación de hielo hasta 20-30 minutos de acuerdo al tipo y % de PCMs utilizado
- Se observa también un amortiguamiento del descenso de la temperatura en la superficie, correspondiente a la acción de los PCMs.

10

B.- Ensayo en cámara climática

Además, se llevaron a cabo ensayos en cámara climática para revisar la funcionalidad de acuerdo a la siguiente metodología:

15

- Se formaron dos gotas de agua en cada panel evaluado, iniciando el ensayo a

temperatura de 20°C y a una humedad relativa de entre 40% y el 60%. Se procedió a disminuir la temperatura y la humedad realizando una monitorización de la temperatura en la superficie de cada probeta utilizando para ello termopares colocados en la superficie de cada probeta.

- 5
- La rampa de temperatura en el interior de la cámara se realizó en tres etapas: (I)
 - Tamb => -5°C 2°C/min (alrededor de 10-20min),
 - Isoterma a -5°C (10-20min)
 - -5°C => -10°C (10-20min)

10

Tabla 2. Resultados ensayo en cámara climática

| Tiempo ensayo | Parafina Tipo 1 (5%) | Parafina Tipo 1 (10%) | Parafina Tipo 2 (15%) | Parafina Tipo 2 (25%) | Pintura Ref |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------|
| Inicio | 19.8 | 20.4 | 20.4 | 20.4 | 20.5 |
| 15min (0°C) | 5.7 | 5.2 | 6.4 | 4.8 | 3.8 |
| (-5°C) t = 0 | 0.5 | 0.4 | 1.1 | 0.5 | -1.2 |
| (-5°C) t = 5min | 2.8 | -2.8 | -2.8 | 3.8 | -4.1 |
| (-5°C) t = 10min | 3.8 | -3.4 | -3.8 | 4.1 | -4.3 |
| (-5°C) t = 15min | 4.9 | -4.6 | -4.7 | -5 | -5.2 |
| (-10°C) t = 0 | 7.8 | -7.6 | -7.6 | -8 | -8.3 |
| (-10°C) t = 10min | 8.5 | -8.5 | -8.5 | 8.7 | -8.8 |
| (-10°C) t = 15min | 8.4 | -8.5 | -8.6 | 8.7 | -8.8 |
| (-15°C) t = 0 | 11.6 | -11.7 | -11.4 | -12 | -12.3 |

15 De manera similar al caso anterior, se observó que la congelación de la gota de agua se retrasaba y que la temperatura en la superficie era superior debido a la liberación de calor de la PCM, estableciéndose el siguiente orden de mejora: la pintura que mejor comportamiento tenía en la cámara climática era la que contenía un mayor porcentaje de

cápsulas de Parafina Tipo 2, seguida de las pinturas con un 15 % de cápsulas de Parafina Tipo 2 y 10% de cápsulas de Parafina Tipo 1, que tienen un comportamiento muy similar. Posteriormente, la pintura con un 5 % de cápsulas de Parafina Tipo 1 y finalmente, la que peor comportamiento muestra es la pintura de referencia no aditivada.

REIVINDICACIONES

- 5
1. Empleo de Materiales de Cambio de Fase (PCMs) para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores.
 2. Empleo según la reivindicación 1 donde los PCMs están confinados.
 3. Empleo según la reivindicación 2, donde los PCMs están confinados en micro/nanocápsulas orgánicas o inorgánicas o impregnados en un soporte inorgánico.
 - 10 4. Empleo, según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde los PCMs están anclados químicamente al material que compone los diferentes elementos de los aerogeneradores.
 - 15 5. Método para retardar la formación de hielo o producir deshielo en los diferentes elementos de los aerogeneradores basado en el empleo de materiales de cambios de fase (PCMs) que comprende las siguientes etapas:
 - a) obtención de los PCMs; e
 - b) incorporación de los PCMs obtenidos a los diferentes elementos del
 - 20 aerogenerador.
 6. Método, según la reivindicación 5, donde los PCMs están confinados.
 7. Método según la reivindicación 6, donde el confinamiento de los PCMs se puede llevar a cabo mediante:
 - 25 i) la encapsulación de los PCMs en nano/microcápsulas , orgánicas o inorgánicas, o
 - ii) la impregnación de las PCMs en un soporte inorgánico.
 8. Método, según la reivindicación 7 donde el confinamiento de los PCMs se lleva a cabo
 - 30 en nano/microcápsulas inorgánicas.
 9. Método, según la reivindicación 8, donde el confinamiento de los PCMs en nano/microcápsulas inorgánicas comprende las siguientes etapas:
 - A. creación de una emulsión de aceite en agua (O/W)
 - 35 comprendiendo:
 - 1) la obtención de una mezcla que comprende un agente surfactante o mezcla de surfactantes, PCMs y agua, a una temperatura de trabajo comprendida entre 25-200°C, donde el porcentaje en peso del surfactante en

la mezcla es del 1-30% y el porcentaje en peso de
PCMs en la mezcla es de 1-50% y

2) la agitación mecánica o por ultrasonidos de la mezcla
obtenida en 1), hasta la obtención de la emulsión de
gotas de PCM en agua,

B. adición de un precursor inorgánico gota a gota sobre la
emulsión creada en A) para la formación de una nano/micro cápsula
inorgánica alrededor de cada gota de PCM mediante procesos sol-gel,

C. limpieza de las nano/microcápsulas formadas en B) con un
disolvente para eliminar los restos de surfactante y de PCM no encapsulados,

D. secado en una estufa de vacío de las cápsulas obtenidas tras
el paso C) durante 4-24 horas a una temperatura entre 25-300°C, y

E. obtención de nano/microcápsulas inorgánicas rellenas de PCM
con un tamaño comprendido entre 30 nm y 30 µm.

10. Método, según la reivindicación 9, donde previamente a la etapa B) comprende una
etapa A') en la que el precursor inorgánico es hidrolizado mediante la adición de agua y
un catalizador en una concentración óptima que acidifique la solución hasta un pH entre
1 y 4.

11. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 5-10 donde en el paso b) los PCMs se
incorporan mediante anclaje químico al material de los diferentes elementos del
aerogenerador.

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6-10 donde en el paso b) los PCMs
confinados se incorporan a la pintura o recubrimiento o masilla de los diferentes
elementos del aerogenerador.

13. Método según la reivindicación 12 donde la incorporación de los PCMs confinados a la
pintura o recubrimiento o masilla de los diferentes elementos de aerogenerador se lleva
a cabo mediante los siguientes pasos:

- la dispersión de los PCMs confinados en la pintura o recubrimiento o masilla
que recubre los diferente elementos del aerogenerador en un porcentaje
situado entre un 10 y un 70% en peso, y

- la aplicación de la dispersión a los diferentes componentes del

aerogenerador mediante espátula, rodillo, brocha, spray o inmersión.

- 5 14. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6-10 donde en el paso b) los PCMs confinados se incorporan al material estructural de los diferentes elementos del aerogenerador.
- 10 15. Método según la reivindicación 14 donde la incorporación al material estructural se lleva a cabo mediante la dispersión de los PCMs confinados en las resinas empleadas para la fabricación de los composites que componen el interior de los diferentes elementos del aerogenerador.
- 15 16. Método según la reivindicación 14 donde la incorporación al material estructural se lleva a cabo mediante el rociado de una dispersión de los PCMs confinados sobre las fibras empleadas para la fabricación de los composites que componen el interior de los diferentes elementos del aerogenerador, o bien mediante la inmersión de dichas fibras en una dispersión de los PCMs confinados.
- 20 17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 6-10 donde los PCMs confinados se depositan como una fina capa sobre la superficie de los diferentes elementos del aerogenerador mediante esprayado.
18. Método, según cualquiera de las reivindicaciones 5-17, donde los PCMs se incorporan a las palas del aerogenerador.

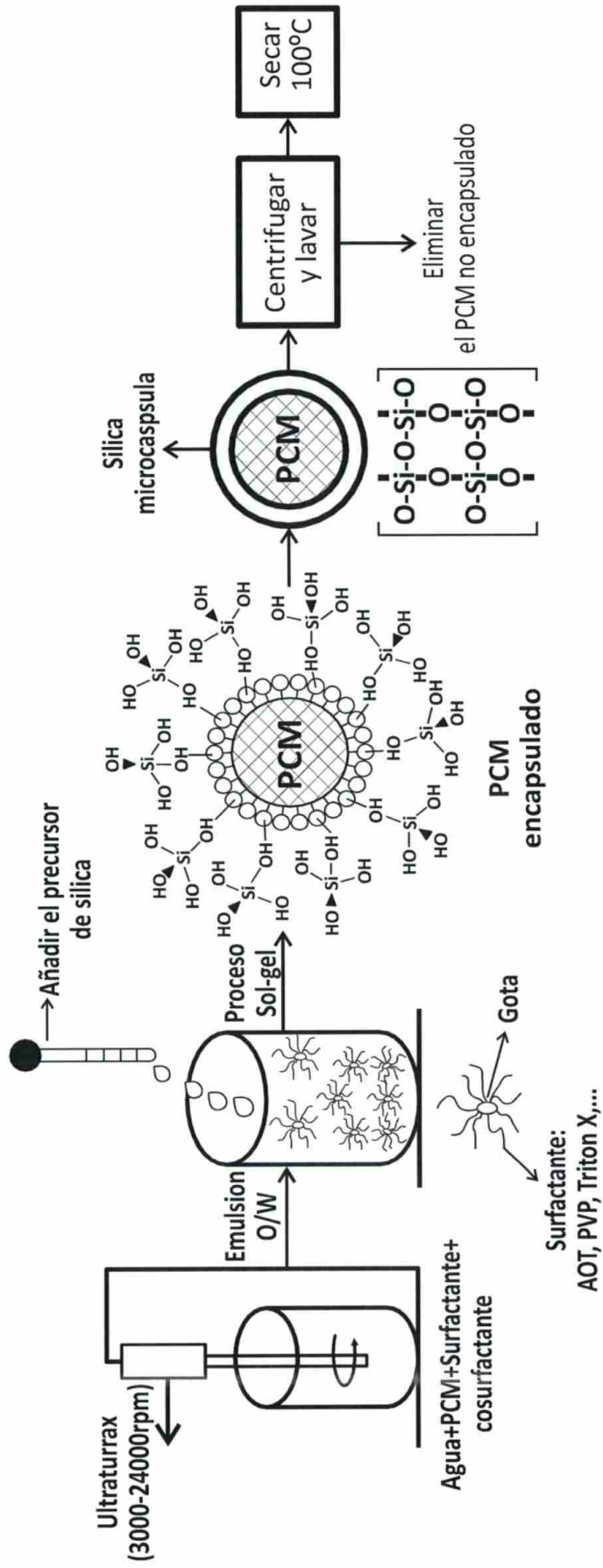


FIG. 1

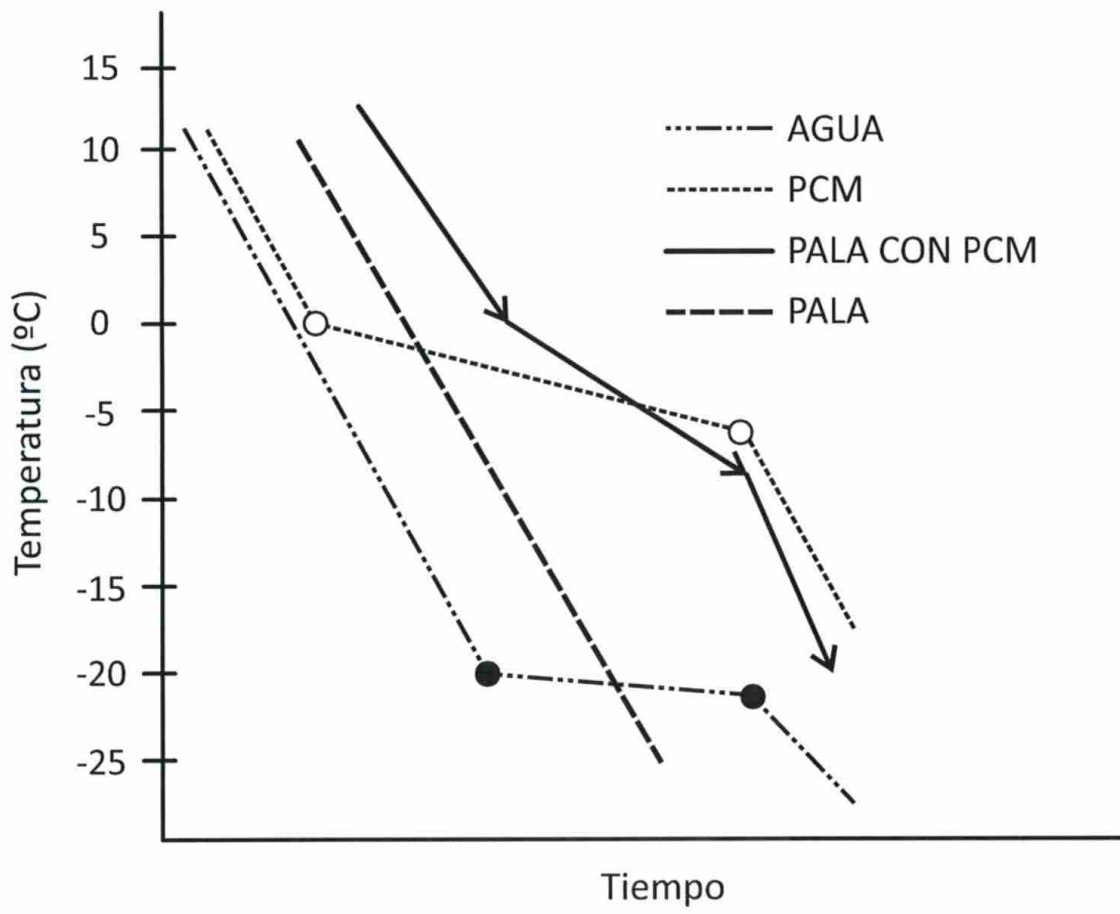


FIG. 2



- ②① N.º solicitud: 201700079
②② Fecha de presentación de la solicitud: 01.02.2017
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **C09K5/02** (2006.01)
F03D80/40 (2016.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

| Categoría | ⑤⑥ Documentos citados | Reivindicaciones afectadas |
|-----------|--|----------------------------|
| X | FR 2941918 A1 (SNECMA) 13/08/2010, Resumen; páginas 7-8, 11. | 1-7,11-18 |
| Y | | 8-11 |
| Y | CN 102786817 A (UNIV TIANJIN) 21/11/2012, resumen; párrafos [0012 - 0018]. | 8-11 |
| A | WO 2008137147 A2 (PAINT COMPANY E et al.) 13/11/2008, resumen. | 1-18 |
| A | DIXON, B., et al., NOVEL PHASE CHANGE MATERIAL ICEPHOBIC COATING FOR ICE MITIGATION IN MARINE ENVIRONMENTS. The 12th Annual General Assembly of IAMU, Green Ships, Echo Shipping, Clean Seas, 2011, Páginas 113-122. Recuperado de Internet <URL: http://iamu-edu.org/wp-content/uploads/2014/07/Novel-Phase-Change-Material-Icephobic-Coating-for-Ice-Mitigation-in-Marine-Environments1.pdf >. Apartado 6. | 1-18 |

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

| | | |
|---|--|----------------------|
| Fecha de realización del informe 06.07.2018 | Examinador M. d. García Poza | Página 1/4 |
|---|--|----------------------|

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

F03D, C09K

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, NPL

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 06.07.2018

Declaración

| | | |
|---|----------------------------|-----------|
| Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986) | Reivindicaciones 8-10 | SI |
| | Reivindicaciones 1-7,11-18 | NO |
| Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986) | Reivindicaciones | SI |
| | Reivindicaciones 1-18 | NO |

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

| Documento | Número Publicación o Identificación | Fecha Publicación |
|-----------|-------------------------------------|-------------------|
| D01 | FR 2941918 A1 (SNECMA) | 13.08.2010 |
| D02 | CN 102786817 A (UNIV TIANJIN) | 21.11.2012 |

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

- Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986):

El documento D01 divulga el uso de materiales de cambio de fase (polietilenglicol), confinados en cápsulas poliméricas, que se añade a un recubrimiento (resinas), para retardar la formación de hielo o producir deshielo en diferentes elementos de aeronaves, como las palas de un helicóptero.

Debido a las analogías existente entre las palas de un helicóptero y las palas de un aerogenerador, a la vista de la información divulgada en el documento D01, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 1 a 4, carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

Este documento también divulga un método para retardar la formación de hielo que comprende la obtención de los materiales de cambio de fase y su incorporación a las palas, mediante un recubrimiento, como una resina, en un porcentaje entre 20 y 50% en masa. Esta resina se puede pulverizar sobre los elementos que se quiera proteger.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 5 a 7 y 11 a 18, carece de novedad y de actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP 11/1986).

- Actividad inventiva (Arts. 8.1 LP 11/1986):

No se ha encontrado divulgado en el estado de la técnica el uso de materiales de cambio de fase confinados en cápsulas inorgánicas para retardar la formación del hielo o producir deshielo en elementos de aerogeneradores, como se recoge en las reivindicaciones 8 a 10.

La diferencia entre el material utilizado en D01 y el objeto de la invención, según se recoge en la reivindicación 8, es que en este último caso el material de cambio de fase se encuentra confinado en una cápsula inorgánica.

El efecto técnico de utilizar una cápsula inorgánica es evitar cambios importantes de volumen de los materiales confinados cuando están incluidos en los materiales de aerogenerador.

Así el problema técnico objetivo sería la provisión de unos materiales de cambio de fase para retardar la formación de hielo o producir deshielo en aerogeneradores, donde dichos materiales mantuvieran un volumen estable.

El documento D02 divulga materiales de cambios de fase confinados en sílice, incorporados en una resina, para ser usados en la industria aeroespacial como anti-hielo. En este documento también se divulga la preparación de dichas cápsulas de sílice, que incorporan un alcano.

Por lo tanto, el experto en la materia, a la vista de la información divulgada en D02 podría utilizar dichos materiales para retardar la formación de hielo o producir deshielo en aerogeneradores, sin el ejercicio de la actividad inventiva y con razonables expectativas de éxito.

Por lo tanto, a la vista de la información divulgada en el documento D01, en combinación con D02, se considera que el objeto de la invención, según se recoge en las reivindicaciones 8 a 10, carece de actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986).