

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2015/181408 A1

(43) Fecha de publicación internacional
3 de diciembre de 2015 (03.12.2015) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08L 77/00 (2006.01) *C08K 3/18* (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01) *E01B 3/00* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2015/000065
- (22) Fecha de presentación internacional:
13 de mayo de 2015 (13.05.2015)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201400435 27 de mayo de 2014 (27.05.2014) ES
- (71) Solicitante: **UNIVERSIDAD DE CANTABRIA** [ES/ES];
Pabellón de Gobierno, Avda. de los Castros s/n, 39005 Santander (Cantabria) (ES).
- (72) Inventores: **GUTIÉRREZ-SOLANA SALCEDO, Federico**; Departamento Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los, Materiales. E.T.S, Ingenieros de Caminos, CP.,

Avda. de los Castros 44, 39005. (ES). **CASADO DEL PRADO, Jose Antonio**; Departamento Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los, Materiales. E.T.S, Ingenieros de Caminos, CP., Avda. de los Castros 44, 39005. (ES). **CARRASCAL VAQUERO, Isidro Alfonso**; Departamento Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los, Materiales. E.T.S, Ingenieros de Caminos, CP., Avda. de los Castros 44, 39005. (ES). **POLANCO MADRAZO, Juan Antonio**; Departamento Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los, Materiales. E.T.S, Ingenieros de Caminos, CP., Avda. de los Castros 44, 39005. (ES). **DIEGO CAVIA, Soraya**; Departamento Ciencia e Ingeniería del Terreno y de los, Materiales. E.T.S, Ingenieros de Caminos, CP., Avda. de los Castros 44, 39005. (ES).

- (81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: USE OF PHASE-CHANGE MATERIALS IN THERMOPLASTIC POLYMERS

(54) Título : USO DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

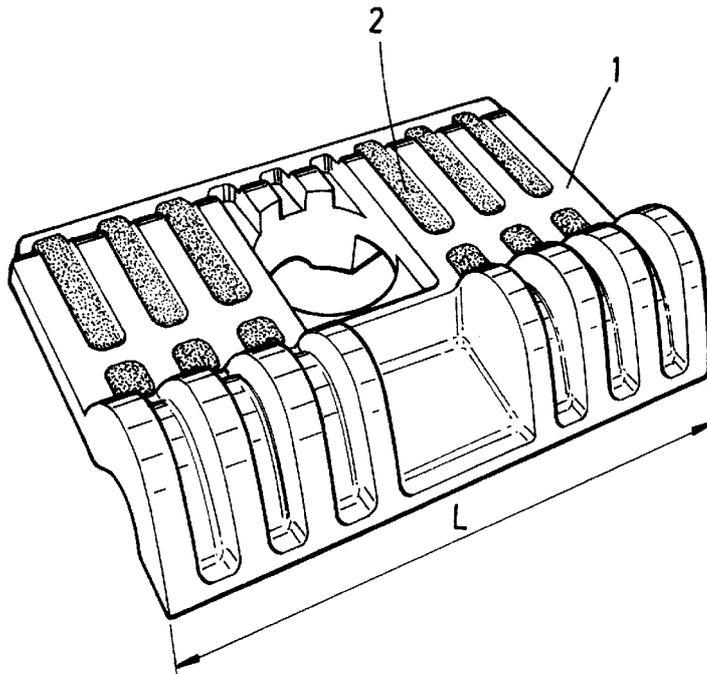


FIG.1

(57) Abstract: The invention relates to parts formed by a thermoplastic resin characterised in that the matrix and/or the surface thereof comprises at least one inorganic phase-change material and in that the glass transition temperature of the thermoplastic resin (calculated by DSC) is between 2 and 20°C higher than the melting point of the inorganic phase-change material.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a piezas conformadas por una resina termoplástica caracterizada porque en su matriz y/o en su superficie comprende al menos un material inorgánico con cambio de fase y porque la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica (calculada por DSC) es de 2 a 20°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de fase.



WO 2015/181408 A1



KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) Estados designados *(a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible):*
ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM,

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

USO DE MATERIALES DE CAMBIO DE FASE EN POLÍMEROS TERMOPLÁSTICOS

5 La presente invención se refiere al uso de materiales de cambio de fase en polímeros termoplásticos. Por tanto, la invención se podría encuadrar en el campo de la ciencia y tecnología de materiales más concretamente en el campo de los materiales poliméricos termoplásticos.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

Los polímeros termoplásticos sometidos a esfuerzos mecánicos cíclicos pueden ver mermada su resistencia a la fatiga por la aparición de fisuras. El esfuerzo mecánico cíclico produce un aumento de la temperatura que modifica la flexibilidad y el comportamiento mecánico de estos materiales.

15

La utilización de polímeros termoplásticos en piezas ingenieriles queda restringida cuando se alcanzan valores de temperatura que exceden la de transición vítrea T_g , característica de cada material. Por ejemplo, en el caso de la poliamida 6.6 (PA 6.6) seca, la T_g (calculada por DSC, del inglés *Differential Scanning Temperature*, con una rampa de calentamiento de 20 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmosfera de nitrógeno) se establece en 53°C , lo que quiere decir que cuando la pieza alcanza temperaturas superiores, pueden aparecer defecto que empeoren las propiedades mecánicas de la misma.

25

En general, cuando se emplean piezas poliméricas, es habitual para aumentar su temperatura de utilización recurrir al incremento del porcentaje de su refuerzo fibrado, por ejemplo con fibras de vidrio, si bien, esta circunstancia penaliza la tenacidad del material compuesto.

30

Por tanto, es necesario aumentar el intervalo de temperaturas operacionales de piezas poliméricas ingenieriles de una manera que no implique un aumento de fragilidad del mismo.

Los materiales con cambio de fase (PCM, del inglés *Phase Change Material*) son materiales con alto calor latente que a la temperatura de cambio de fase (sólido ↔ líquido) almacenan o liberan grandes cantidades de energía. Durante el cambio de fase, la temperatura se mantiene constante mientras que el material va absorbiendo o liberando energía. La principal aplicación de estos PCM es su uso en construcción para la acumulación de energía térmica (Sharma et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 13, (2009), 318-345).

10

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al uso de materiales de cambio de fase en polímeros termoplásticos.

15

Las piezas de la invención tienen las siguientes ventajas:

- presentan mayor resistencia a la fatiga que piezas de la misma resina termoplástica sin materiales inorgánicos con cambio de fase;

20

- los materiales con cambio de fase que se pueden utilizar en la invención son abundantes;

- el procedimiento de obtención de las piezas de la invención es simple y no requiere grandes adaptaciones en la producción de dichas piezas;

25

- la pequeña cantidad del material con cambio de fase a incorporar, no influiría de forma significativa en el coste final de las piezas.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una pieza conformada por una resina termoplástica caracterizada porque en su matriz y/o en su superficie comprende al menos un material inorgánico con cambio de fase; y

30

la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica, calculada por DSC con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno,

es de 2 a 20°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de fase.

5 Por material inorgánico con cambio de fase se entiende materiales inorgánicos con alto calor latente que a la temperatura de cambio de fase almacenan o liberan grandes cantidades de energía. Se clasifican entre hidratos y metales.

10 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica, calculada por DSC con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno, es de 5°C a 10°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de fase.

15 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica se selecciona de poliamida, polioximetileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitriloacrilonitrilo-estireno-acrilato, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro, polimetilmetacrilato, policarbonatos, polietilenotereftalato, tereftalato de polibutileno, elastómeros termoplásticos y cualquiera de sus mezclas,
20 preferiblemente la resina termoplástica se selecciona de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitrilo, poliestireno, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro, polietilenotereftalato, polimetilmetacrilato y poliamida, más preferiblemente la resina termoplástica es poliamida, y aún más preferiblemente la resina termoplástica se selecciona de poliamida 6.6,
25 poliamida 11 y poliamida 6.10.

30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida reforzada con fibra de vidrio, ya que es un polímero ingenieril habitualmente empleado en aplicaciones técnicas de alta responsabilidad.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, el material inorgánico con cambio de fase es un hidrato. Preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de los hidratos de la siguiente lista, y cualquiera de sus combinaciones:

5

PCM inorgánico hidrato	T_f^* (°C)
MgCl ₂ .6H ₂ O	117,0
KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	91,0
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89,9
Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78,0
Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	72,0
LiCH ₃ COO.2H ₂ O	70,0
Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	65,0
NaOH.H ₂ O	64,3
NaAl(SO ₄) ₂ .10H ₂ O	61,0
Fe(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	60,5
CH ₃ COONa.3H ₂ O	58,0
MgCl ₂ .4H ₂ O	58,0
MnCl ₂ .4H ₂ O	58,0
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	57,0
FeCl ₃ .2H ₂ O	56,0
Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	55,0
Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	51,0
Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,5
MgSO ₄ .7H ₂ O	48,5
K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	48,0
Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	48,0
Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	47,0
Ca(NO ₃).4H ₂ O	47,0
Mg(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	47,0
Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	45,0
K ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	45,0
CaI ₂ .6H ₂ O	42,0

MgI ₂ .8H ₂ O	42,0
KF.2H ₂ O	42,0
CoSO ₄ .7H ₂ O	40,7
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	40,0
Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	37,1
FeCl ₃ .6H ₂ O	37,0
Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	36,1
LiBr ₂ .2H ₂ O	34,0
CaBr ₂ .6H ₂ O	34,0
KFe(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	33,0
Na ₂ SO ₄ .10H ₂ O	32,4
Na ₂ CO ₃ .10H ₂ O	32,0
LiNO ₃ .3H ₂ O	30,0
LiNO ₃ .2H ₂ O	30,0
CaCl ₂ .12H ₂ O	29,8
FeBr ₃ .6H ₂ O	27,0
Mn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	25,5
K ₂ HPO ₄ .6H ₂ O	14,0

*T_f: temperatura de fusión

5 En la tabla 1 se muestran combinaciones de resinas termoplásticas y de los materiales inorgánicos con cambio de fase que se pueden emplear con cada resina termoplástica para mejorar las propiedades mecánicas de la misma:

Termoplástico	T _g (°C)*	PCM inorgánico	T _{fPCM} (°C)	T _g -T _f
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	110	KAl(SO ₄) ₂ .12H ₂ O	91,0	19,0
Poliacrilonitrilo	104	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89,9	14,1
Poliestireno	100	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	89,9	10,1
Policloruro de vinilo	87	Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78,0	9,0
		Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	72,0	15,0
		LiCH ₃ COO.2H ₂ O	70,0	17,0

Polifenileno sulfuro	85	Ba(OH) ₂ .8H ₂ O	78,0	7,0
		Al(NO ₃) ₂ .9H ₂ O	72,0	13,0
		LiCH ₃ COO.2H ₂ O	70,0	15,0
		Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	65,0	20,0
Polietileno Tereftalato	69	Na ₃ PO ₄ .12H ₂ O	65,0	4,0
		NaOH.H ₂ O	64,3	4,7
		NaAl(SO ₄) ₂ .10H ₂ O	61,0	8,0
		Fe(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	60,5	8,5
		CH ₃ COONa.3H ₂ O	58,0	11,0
		MgCl ₂ .4H ₂ O	58,0	11,0
		MnCl ₂ .4H ₂ O	58,0	11,0
		Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	57,0	12,0
		FeCl ₃ .2H ₂ O	56,0	13,0
		Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	55,0	14,0
		Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	51,0	18,0
Polimetilmetacrilato	60	CH ₃ COONa.3H ₂ O	58,0	2,0
		MgCl ₂ .4H ₂ O	58,0	2,0
		MnCl ₂ .4H ₂ O	58,0	2,0
		Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	57,0	3,0
		FeCl ₃ .2H ₂ O	56,0	4,0
		Zn(NO ₃) ₂ .2H ₂ O	55,0	5,0
		Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	51,0	9,0
		Na ₂ S ₂ O ₃ .5H ₂ O	48,5	11,5
		MgSO ₄ .7H ₂ O	48,5	11,5
		K ₂ HPO ₄ .3H ₂ O	48,0	12,0
		Na ₂ SiO ₃ .5H ₂ O	48,0	12,0
		Fe(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	47,0	13,0
		Ca(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	47,0	13,0
		Mg(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	47,0	13,0
		Zn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	45,0	15,0
		K ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	45,0	15,0
		CaI ₂ .6H ₂ O	42,0	18,0
		MgI ₂ .8H ₂ O	42,0	18,0
		KF.2H ₂ O	42,0	18,0
		CoSO ₄ .7H ₂ O	40,7	19,3
Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	40,0	20,0		
Poliamida 6.6	53	Ca(NO ₃) ₂ .3H ₂ O	51,0	2,0
		MgSO ₄ .7H ₂ O	48,5	4,5

		$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48,5	4,5
		$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	48,0	5,0
		$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	48,0	5,0
		$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	47,0	6,0
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,0	6,0
		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	47,0	13,0
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	45,0	8,0
		$\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	45,0	8,0
		$\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42,0	11,0
		$\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42,0	11,0
		$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42	11,0
		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40,7	12,3
		$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40,0	13,0
		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37,1	15,9
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,0	16,0
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36,1	16,9
		$\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,0	19,0
		$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34,0	19,0
		$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	33,0	20,0
Poliamida 11	45	$\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	42,0	3,0
		$\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	42,0	3,0
		$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	42,0	3,0
		$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	40,7	4,3
		$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	40,0	5,0
		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37,1	7,9
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,0	8,0
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	36,1	8,9
		$\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	34,0	11,0
		$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34,0	11,0
		$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,4	12,6
		$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	32,0	13,0
		$\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	33,0	12,0
		$\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	30,0	15,0
		$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	30,0	15,0
		$\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	29,8	15,2
		$\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	27,0	18,0
		$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	25,5	19,5
Poliamida 6.10	40	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	37,1	2,9
		$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,0	3,0

	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	36,1	3,9
	LiBr ₂ ·2H ₂ O	34,0	6,0
	CaBr ₂ ·6H ₂ O	34,0	6,0
	KFe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	33,0	7,0
	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	32,4	7,6
	Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	32,0	8,0
	LiNO ₃ ·3H ₂ O	30,0	10,0
	LiNO ₃ ·2H ₂ O	30,0	10,0
	CaCl ₂ ·12H ₂ O	29,8	10,2
	FeBr ₃ ·6H ₂ O	27,0	13,0
	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25,5	14,5

*Valor determinado a través de la técnica DSC, con un rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno.

- 5 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es acrilonitrilo-butadieno-estirero y el material inorgánico con cambio de fase es KAl(SO₄)₂·12H₂O.

- 10 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliacrilonitrilo y el material inorgánico con cambio de fase es Mg(NO₃)₂·6H₂O.

- 15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliestireno y el material inorgánico con cambio de fase es Mg(NO₃)₂·6H₂O.

- 20 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de Ba(OH)₂·8H₂O, Al(NO₃)₂·9H₂O, LiCH₃COO·2H₂O y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase es Ba(OH)₂·8H₂O.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polifenileno sulfuro y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase es $\text{Ba(OH)}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl(SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{NaAl(SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,

KF.2H₂O, CoSO₄.7H₂O, Na₂HPO₄.12H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, LiBr₂.2H₂O, CaBr₂.6H₂O, KFe(SO₄)₂.12H₂O y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de K₂HPO₄.3H₂O, Na₂SiO₃.5H₂O, Fe(NO₃)₃.9H₂O, Ca(NO₃)₂.4H₂O, Zn(NO₃)₂.4H₂O, K₂HPO₄.7H₂O y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase es Na₂SiO₃.5H₂O.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 11 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de CaI₂.6H₂O, MgI₂.8H₂O, KF.2H₂O, CoSO₄.7H₂O, Na₂HPO₄.12H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, LiBr₂.2H₂O, CaBr₂.6H₂O, Na₂SO₄.10H₂O, Na₂CO₃.10H₂O, KFe(SO₄)₂.12H₂O, LiNO₃.3H₂O, LiNO₃.2H₂O, CaCl₂.12H₂O, FeBr₃.6H₂O, Mn(NO₃)₂.6H₂O y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de Na₂HPO₄.12H₂O, Mn(NO₃)₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 6.10 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de Mn(NO₃)₂.4H₂O, FeCl₃.6H₂O, Zn(NO₃)₂.6H₂O, LiBr₂.2H₂O, CaBr₂.6H₂O, KFe(SO₄)₂.12H₂O, Na₂SO₄.10H₂O, Na₂CO₃.10H₂O, LiNO₃.3H₂O, LiNO₃.2H₂O, CaCl₂.12H₂O, FeBr₃.6H₂O, Mn(NO₃)₂.6H₂O y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de LiBr₂.2H₂O, CaBr₂.6H₂O, KFe(SO₄)₂.12H₂O, Na₂SO₄.10H₂O, Na₂CO₃.10H₂O, LiNO₃.3H₂O, LiNO₃.2H₂O y cualquiera de sus mezclas.

En una realización del primer aspecto de la presente invención, la pieza se selecciona de tope, bisagra, engranaje, tornillo, grapa de fijación, conector y pinza, preferiblemente la pieza es un tope en un sistema de sujeción carril-traviesa.

- 5 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la pieza se selecciona es un tope en un sistema de sujeción carril-traviesa y la resina termoplástica es poliamida 6, poliamida 6.6 y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente poliamida 6 reforzada con fibra de vidrio, poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio, más preferiblemente reforzadas con fibra de vidrio en porcentajes del 30-35% en peso, que son las resinas aprobadas por las administraciones ferroviarias españolas.
- 10 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la pieza tal y como se ha definido anteriormente está caracterizada porque en su matriz comprende el material inorgánico de cambio de fase. Es decir, el material inorgánico con cambio de fase se ha incluido en la propia matriz de la resina termoplástica antes del conformado de la pieza.
- 15 En otra realización del primer aspecto de la presente invención, la pieza tal y como se ha definido anteriormente está caracterizada porque en su superficie comprende el material inorgánico de cambio de fase. Sorprendentemente, tal y como se ilustra en los ejemplos de la invención, se ha visto que poniendo el
- 20 material inorgánico de cambio de fase en contacto superficialmente con la pieza de resina termoplástica mejora las propiedades de resistencia a la fatiga de dicha pieza. Que se consigan estas mejoras mecánicas con un contacto superficial hace muy atractivo el uso de estos materiales en combinación con resinas termoplásticas ya que el método de fabricación es simple y no requiere
- 25 grandes modificaciones. Se cree que un contacto superficial mejora las propiedades mecánicas de la pieza de resina termoplástica porque se produce intercambio de calor en la superficie de contacto.
- 30 En una realización del primer aspecto de la presente invención, la resina termoplástica comprende poliamida;
el material inorgánico con cambio de fase es $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$;
la pieza comprende el material inorgánico de cambio de fase en su superficie.

El material inorgánico de cambio de fase se puede poner en contacto superficial con la resina termoplástica en intersticios de la pieza, que pueden ser intersticios o surcos en la superficie de la pieza o en cámaras en el interior de la pieza fabricadas con tal uso. Si el material inorgánico de cambio de fase se pone en contacto con la resina termoplástica en una cámara interior de la pieza, el material inorgánico de cambio de fase quedaría sellado y aislado del medio exterior por la propia resina termoplástica. Si el material inorgánico se pone en contacto con la resina termoplástica en un surco o intersticio superficial de la pieza, dicho surco o intersticio se puede sellar posteriormente para aislar el material inorgánico de cambio de fase del medio exterior. Este sellado se puede llevar a cabo con diferentes productos según la aplicación de la pieza. Por ejemplo con vaselina y/o ácido esteárico.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso de un material inorgánico con cambio de fase para la fabricación de una pieza resistente a la fatiga conformada por una resina termoplástica.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la pieza tal y como se ha descrito anteriormente donde el material inorgánico de cambio de fase está en su matriz que comprende las etapas de:

- mezclado de la resina termoplástica con al menos un material inorgánico con cambio de fase, donde el material inorgánico con cambio de fase está disperso en la matriz polimérica; y
- conformado de la pieza.

Este conformado se lleva a cabo con las técnicas habituales en resinas termoplásticas como termoconformado, extrusión e inyección.

En una realización del tercer aspecto de la presente invención, el procedimiento tiene además una tercera etapa de hidratado de la pieza recién conformada en la etapa anterior.

- 5 Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de la pieza tal y como se ha descrito anteriormente donde el material inorgánico de cambio de fase está en la superficie que comprende las etapas de:
- conformado con la resina termoplástica de la pieza con intersticios;
 - 10 - llenado de los intersticios con al menos un material inorgánico con cambio de fase;
 - sellado de los intersticios.

15 Tal y como se ha descrito anteriormente por intersticio se entiende intersticios o surcos en la superficie de la pieza o en cámaras en el interior de la pieza. Si el material inorgánico de cambio de fase se pone en contacto con la resina termoplástica en una cámara interior de la pieza, el material inorgánico de cambio de fase quedaría sellado y aislado del medio exterior por la propia resina termoplástica. Si el material inorgánico se pone en contacto con la

20 resina termoplástica en un surco o intersticio superficial de la pieza, dicho surco o intersticio se puede sellar posteriormente para aislar el material inorgánico de cambio de fase del medio exterior.

25 En una realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica se selecciona de poliamida, polioximetileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitriloacrilonitrilo-estireno-acrilato, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro, polimetilmetacrilato, policarbonatos, polietilenotereftalato, tereftalato de polibutileno, elastómeros termoplásticos y cualquiera de sus mezclas,

30 preferiblemente la resina termoplástica se selecciona de acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitrilo, poliestireno, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro, polietilenotereftalato, polimetilmetacrilato y poliamida,

más preferiblemente la resina termoplástica es poliamida, y aún más preferiblemente la resina termoplástica se selecciona de poliamida 6.6, poliamida 11 y poliamida 6.10.

- 5 En una realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida reforzada con fibra de vidrio.

- 10 En una realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es acrilonitrilo-butadieno-estirero y el material inorgánico con cambio de fase es $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

- 15 En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliacrilonitrilo y el material inorgánico con cambio de fase es $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliestireno y el material inorgánico con cambio de fase es $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

- 20 En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $LiCH_3COO \cdot 2H_2O$ y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase es $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

- 25 En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polifenileno sulfuro y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $LiCH_3COO \cdot 2H_2O$, $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ y cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase es $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$.

30

En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$,
5 $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y
cualquiera de sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es
polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se
selecciona de $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus
10 mezclas.

En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
15 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus
mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el
material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
20 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
25 $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de
sus mezclas, preferiblemente la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el
material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
30 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,

$K_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ y cualquiera de sus mezclas, más preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase es $Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$.

5 En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 11 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $CaI_2 \cdot 6H_2O$, $MgI_2 \cdot 8H_2O$, $KF \cdot 2H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $LiBr_2 \cdot 2H_2O$, $CaBr_2 \cdot 6H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $LiNO_3 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $FeBr_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y
10 cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y cualquiera de sus mezclas.

15 En otra realización del tercer y cuarto aspecto de la presente invención, la resina termoplástica es poliamida 6.10 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $LiBr_2 \cdot 2H_2O$, $CaBr_2 \cdot 6H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $LiNO_3 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2 \cdot 12H_2O$, $FeBr_3 \cdot 6H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y
20 cualquiera de sus mezclas, preferiblemente el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $LiBr_2 \cdot 2H_2O$, $CaBr_2 \cdot 6H_2O$, $KFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $LiNO_3 \cdot 3H_2O$, $LiNO_3 \cdot 2H_2O$ y cualquiera de sus mezclas.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de
30 la presente invención.

DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

5 **Fig. 1.** Vista en perspectiva de la pieza del Ejemplo 1, que es un tope del sistema de sujeción carril-traviesa de las vías de tren de alta velocidad. 1: pieza de resina termoplástica, 2: material inorgánico con cambio de fase en los intersticios; L: longitud de la pieza.

10 **Fig. 2.** Evolución de la temperatura hasta el momento de la rotura; i: pieza de la invención; ii: pieza resina termoplástica sin material con cambio de fase.

EJEMPLOS

15 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto las propiedades mecánicas mejoradas de las piezas de la invención.

Ejemplo 1. Procedimiento de obtención de una pieza de la invención

20 A un tope del sistema de sujeción carril-traviesa (L= 110 mm) (Fig. 1) de poliamida 6.6 reforzada con fibra de vidrio del tipo E (eléctrico) se incorporó $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en la superficie, en los intersticios (2) de la geometría de la pieza, alcanzándose una proporción de PCM en la muestra polimérica del 8% en peso.

25 A continuación se sellaron los surcos para garantizar una correcta estanqueidad con una masilla compuesta de sales de calcio, vaselina y ácido esteárico.

Ejemplo 2. Comportamiento mecánico de la pieza del Ejemplo 1

30 En un dispositivo simulador de montaje de sujeción de vía de ferrocarril de alta velocidad, que tiene un emulador de patín de carril y soporte de traviesa,

homologado por el Administrador de Infraestructuras Ferroviarias (ADIF) para realizar este tipo de pruebas, según Especificación Técnica, E.T. 03.360.578.3 "Placas acodadas ligeras de sujeción". 1ª edición de Mayo de 1998, se sujeta la pieza del Ejemplo 1, de manera que la pieza se somete a las mismas condiciones bajo las que se desarrolla su trabajo.

Se aplican ondas de carga de compresión sobre la pieza variables entre 5 y 55kN de naturaleza sinusoidal, a la frecuencia de 5 hertzios, con la ayuda de una máquina universal de ensayos. Una vez iniciada la prueba se mide la evolución de la deformación por acortamiento de pieza por medio de un comparador inductivo LVDT (del inglés, *Linear Variable Differential Transformer*) y se registra de forma simultánea la evolución de la temperatura de la pieza.

En la figura 2 se compara el comportamiento térmico de una pieza patrón exenta de material con cambio de fase y otra dotada de material con cambio de fase, sometidas al mismo ensayo de fatiga. Se puede apreciar que la pieza patrón (ii) rompe una vez transcurridos 35000 ciclos (1,9 horas), mientras que la pieza dotada de PCM (i) prolonga su vida útil hasta los 190000 ciclos (10,5 horas) habiendo aumentado su vida en fatiga más de un 400%. Se aprecia que una vez alcanzada la temperatura de cambio de fase del aditivo (que en el caso del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es 48,5 °C), éste absorbe el calor de su entorno para realizar su cambio de estado y se produce un efecto refrigerante sobre la poliamida que tiende a estabilizar la temperatura del componente, prolongando su vida útil.

REIVINDICACIONES

1.-Pieza conformada por una resina termoplástica caracterizada porque:
en su matriz y/o en su superficie comprende al menos un material inorgánico
5 con cambio de fase; y
la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica, calculada por
DSC con una rampa de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno,
es de 2 a 20°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con
cambio de fase.

10

2.- Pieza según la reivindicación anterior, donde la temperatura de transición
vítrea de la resina termoplástica, calculada por DSC con una rampa de
calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno, es de 5°C a 10°C
mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de
15 fase.

15

3.- La según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la resina
termoplástica se selecciona de poliamida, polioximetileno, polietileno,
polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitrilo
20 acrilonitrilo-estireno-acrilato, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro,
polimetilmetacrilato, policarbonatos, polietileno tereftalato, tereftalato de
polibutileno, elastómeros termoplásticos y cualquiera de sus mezclas.

20

4.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el
25 material inorgánico con cambio de fase es un hidrato.

25

5.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la
resina termoplástica es acrilonitrilo-butadieno-estirero y el material inorgánico
con cambio de fase es $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

30

6.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es poliacrilonitrilo y el material inorgánico con cambio de fase es $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5 7.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es poliestireno y el material inorgánico con cambio de fase es $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

10 8.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

15 9.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es polifenileno sulfuro y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

20 10.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

25 11.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
30 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

- 12.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,
5 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.
- 10 13.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es poliamida 11 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
15 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.
- 14.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la resina termoplástica es poliamida 6.10 y el material inorgánico con cambio de fase
20 se selecciona de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,
 $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y
cualquiera de sus mezclas.
- 25 15.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la pieza se selecciona de tope, bisagra, engranaje, tornillo, grapa de fijación, conector y pinza.
- 16.- La pieza según la reivindicación anterior, donde la pieza es un tope en un
30 sistema de sujeción carril-traviesa.

17.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque en su matriz comprende el material inorgánico de cambio de fase.

5 18.- La pieza según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque en su superficie comprende el material inorgánico de cambio de fase.

19.- Uso de un material inorgánico con cambio de fase para la fabricación de una pieza resistente a la fatiga conformada por una resina termoplástica.

10

20.- Procedimiento de obtención de la pieza según las reivindicaciones 1 a 17 que comprende las etapas de:

- mezclado de la resina termoplástica con al menos un material inorgánico con cambio de fase, donde el material inorgánico con cambio de fase está disperso en la matriz polimérica; y
- 15 - conformado de la pieza..

21.- Procedimiento de obtención de la pieza según las reivindicaciones 1 a 16 y 18 que comprende las etapas de:

- 20 - conformado con la resina termoplástica de la pieza con intersticios;
- llenado de los intersticios con al menos un material inorgánico con cambio de fase;
- sellado de los intersticios.

25 22.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21 donde la resina termoplástica se selecciona de poliamida, polioximetileno, polietileno, polipropileno, poliestireno, acrilonitrilo-butadieno-estireno, poliacrilonitrilo acrilonitrilo-estireno-acrilato, policloruro de vinilo, polifenileno sulfuro, polimetilmetacrilato, policarbonatos, polietileno tereftalato, tereftalato de
30 polibutileno, elastómeros termoplásticos y cualquiera de sus mezclas.

23.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 22, donde la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica (calculada por DSC) es de 2 a 20°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de fase.

5

24.- Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica (calculada por DSC) es de 5°C a 10°C mayor que la temperatura de fusión del material inorgánico con cambio de fase.

10

25.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 24 donde el material inorgánico con cambio de fase es un hidrato.

26.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es acrilonitrilo-butadieno-estirero y el material inorgánico con cambio de fase es $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$.

15

27.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es poliacrilonitrilo y el material inorgánico con cambio de fase es $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

20

28. - Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es poliestireno y el material inorgánico con cambio de fase es $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

25

29.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es policloruro de vinilo y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, $LiCH_3COO \cdot 2H_2O$ y cualquiera de sus mezclas.

30

30.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es polifenileno sulfuro y el material inorgánico con cambio

de fase se selecciona de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiCH}_3\text{COO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

5 31.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es polietileno tereftalato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{NaAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

10

32.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es polimetilmetacrilato y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,
15 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

20 33.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es poliamida 6.6 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,
25 $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

34.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es poliamida 11 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{CaI}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgI}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$,
30 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

$\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

5 35.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 a 25, donde la resina termoplástica es poliamida 6.10 y el material inorgánico con cambio de fase se selecciona de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeBr}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y cualquiera de sus mezclas.

1/2

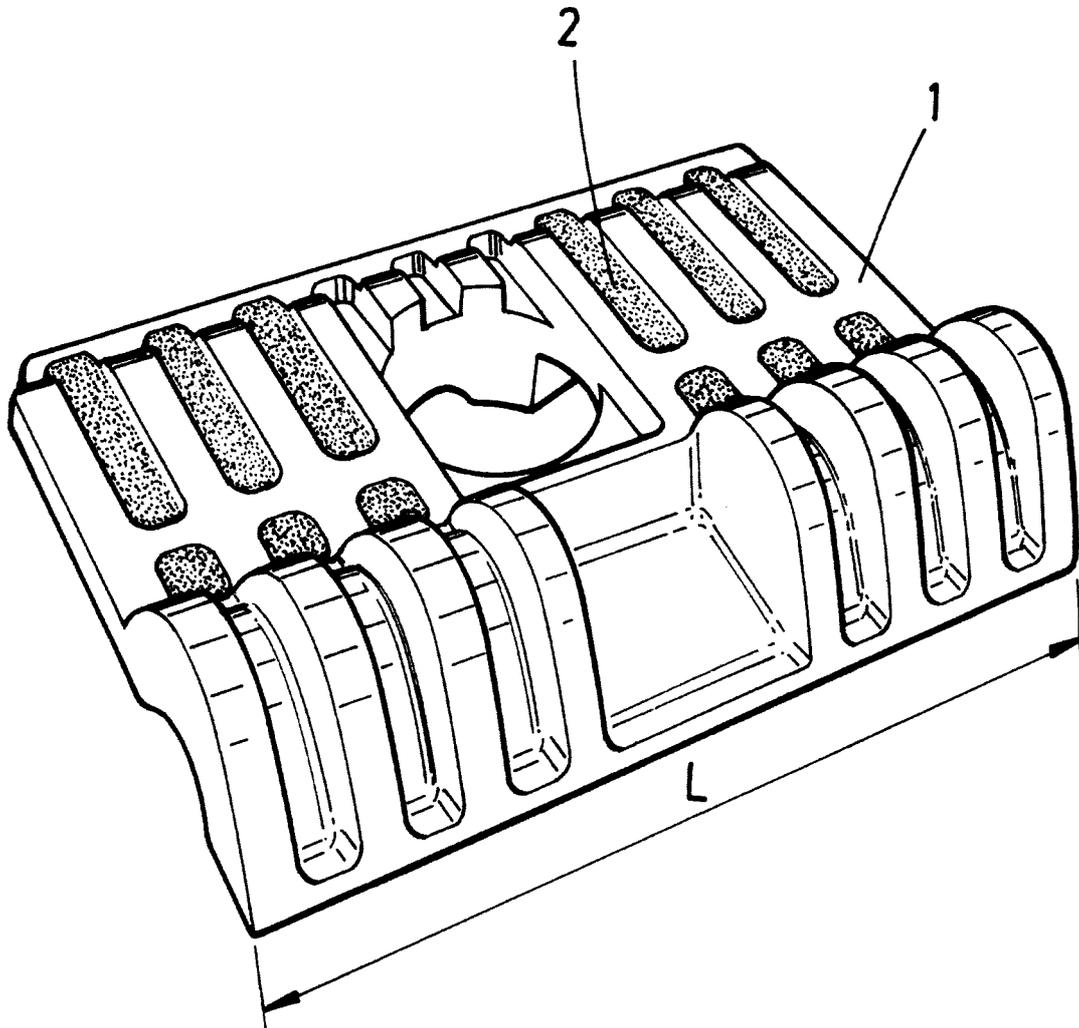
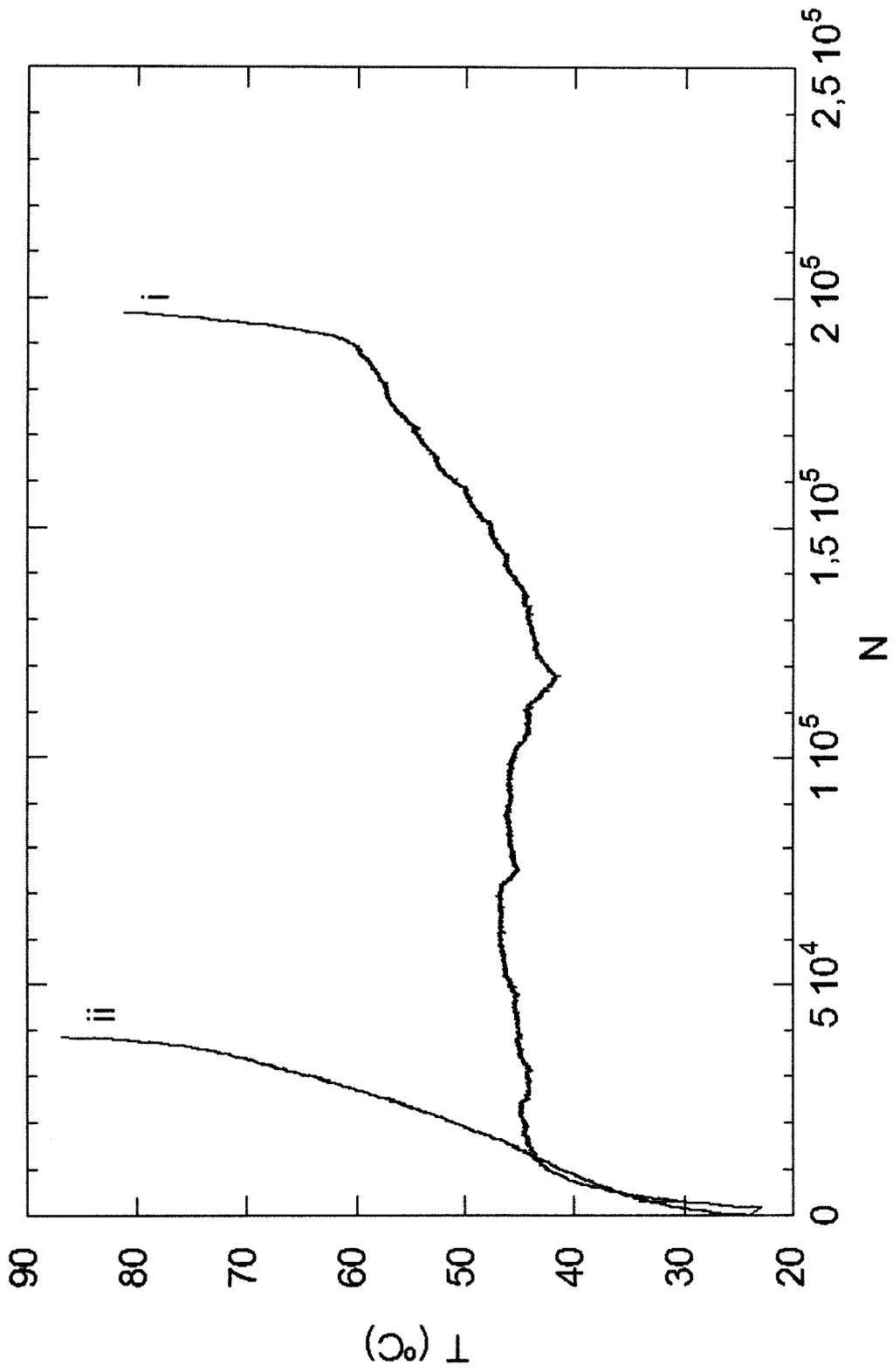


FIG.1

FIG.2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/ES2015/000065

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L, C08K, E01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, BD texto completo (WO, EP, US, GB, CA, AU), HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2013082116 A1 (PERRAUD ERIC ET AL.) 04/04/2013, paragraphs [0001], [0033], [0070].	1-35
A	US 3908902 A (COLLINS BENJAMIN P ET AL.) 30/09/1975, column 2, lines 19-53.	1-35
A	CASADO, J.A. et al. Mechanical Behavior or Recycled Reinforced Polyamide Railway Fasteners. Polymer Composites 2010, Vol. 31, N°7, pp. 1142-1149. See page 1142.	1-35

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
15/07/2015

Date of mailing of the international search report
(16/07/2015)

Name and mailing address of the ISA/

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2015/000065

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2013082116 A1	04.04.2013	CA2787637 A1 WO2011104471 A1 EP2539508 A1 FR2956673 A1 FR2956673 B1	01.09.2011 01.09.2011 02.01.2013 26.08.2011 30.11.2012
----- US3908902 A -----	----- 30.09.1975 -----	----- NONE -----	----- -----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2015/000065

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L77/00 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

C08K3/18 (2006.01)

E01B3/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ES2015/000065

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C08L, C08K, E01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, WPI, BD texto completo (WO, EP, US, GB, CA, AU), HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2013082116 A1 (PERRAUD ERIC ET AL.) 04/04/2013, párrafos [0001], [0033], [0070].	1-35
A	US 3908902 A (COLLINS BENJAMIN P ET AL.) 30/09/1975, columna 2, líneas 19-53.	1-35
A	CASADO, J.A. et al. Mechanical Behavior or Recycled Reinforced Polyamide Railway Fasteners. Polymer Composites 2010, Vol. 31, Nº7, pp. 1142-1149. Ver página 1142.	1-35

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.	
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.	

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
15/07/2015

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
16 de julio de 2015 (16/07/2015)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
M. Bautista Sanz
Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2015/000065

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2013082116 A1	04.04.2013	CA2787637 A1 WO2011104471 A1 EP2539508 A1 FR2956673 A1 FR2956673 B1	01.09.2011 01.09.2011 02.01.2013 26.08.2011 30.11.2012
----- US3908902 A -----	----- 30.09.1975 -----	----- NINGUNO -----	----- -----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

C08L77/00 (2006.01)

C08K3/10 (2006.01)

C08K3/18 (2006.01)

E01B3/00 (2006.01)