



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 425**

51 Int. Cl.:

C09D 5/18 (2006.01)

E04C 2/04 (2006.01)

C04B 28/14 (2006.01)

C09K 5/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03008674 .8**

96 Fecha de presentación : **16.04.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1362900**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.11.2003**

54

Título: **Acabado ignífugo para elementos que contienen materiales orgánicos para el almacenamiento de calor latente.**

30

Prioridad: **13.05.2002 DE 102 21 222**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.11.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.11.2011

73

Titular/es: **BASF SE**
67056 Ludwigshafen, DE

72

Inventor/es: **Jahns, Ekkehard;**
Schmidt, Marco;
Pakusch, Joachim y
Seibert, Horst

74

Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 367 425 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Acabado ignífugo para elementos que contienen materiales orgánicos para el almacenamiento de calor latente

5 La presente invención describe la utilización de materiales de revestimiento intumescentes para el acabado ignífugo de elementos formados por materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente, así como elementos con un acabado ignífugo de materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

10 Un importante objeto de investigación para la reducción de la necesidad de energía y el aprovechamiento de la energía calórica presente son los materiales de almacenamiento de calor latente. Cuentan con múltiples aplicaciones, por ejemplo, como almacenamiento de calor en materiales aislantes o materiales de construcción, así como en textiles. Su modo de funcionamiento se basa en la presencia de una entalpía de conversión sólido/líquido que significa una absorción de energía o liberación de energía al entorno. De este modo pueden ser utilizados, por un lado, para la regulación de la temperatura en un rango determinado de temperatura y, por otro lado, provocar en una disposición adecuada una mejora del aislamiento térmico.

15 La memoria JP 2002 114560 presenta materiales de construcción a base de yeso que contienen material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

20 Sin embargo, a menudo los materiales para el almacenamiento de calor latente son parafinas combustibles. Dicha combustibilidad no es tolerable en las áreas de aplicación, ya que provoca una elevada combustibilidad de los elementos que contienen materiales para el almacenamiento de calor latente. Como ejemplo mencionaremos materiales de construcción, ya que en la construcción existen en general elevados requisitos de protección contra incendios.

25 Existen las más diversas pruebas de hacer microcápsulas resistentes al fuego. La memoria US 5 435 376 describe material microencapsulado no combustible para el almacenamiento de calor latente, pero en general el calor almacenado en dicho material para el almacenamiento de calor latente es muy reducido. La memoria presenta, asimismo, mezclas de materiales para el almacenamiento de calor latente y agentes ignífugos como núcleo de la cápsula para textiles, calzado y aislamiento para la construcción. Dicha adición de agentes ignífugos no una mejora de los valores de combustión o es muy reducida.

30 La memoria DE 197 49 731 presenta material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente así como su utilización en materiales de construcción como yeso u hormigón. A los hidrocarburos utilizados como material nuclear se les pueden agregar agentes ignífugos.

La memoria DE 199 54 772 presenta material microencapsulado para el almacenamiento de calor con un revestimiento de la cápsula de polímeros de polímeros orgánicos de silicio con una carga de incendios reducida.

Las memorias US 6 099 894, US 6 171 647 y 6 270 836 describen un revestimiento en gel de óxido de metal de microcápsulas que provoca una protección mejorada contra incendios.

35 Una protección mejorada contra incendios de las microcápsulas en sí es de poca utilidad en los casos en que las cápsulas son procesadas con otros materiales. Se pudo observar que en el caso de combustión de elementos que contienen microcápsulas los agentes ignífugos como aditivo de los materiales para el almacenamiento de calor latente o el revestimiento de cápsulas de protección tiene una influencia muy reducida.

40 La memoria US 6 197 415 comprende la protección contra incendios de elementos de polímeros o de tejidos espumados a través de un revestimiento en gel. Además, postula que los materiales básicos a proteger pueden contener otros componentes también combustibles, como material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente que también son protegidos por un revestimiento en gel.

Los materiales de revestimiento intumescentes se conocen como acabados ignífugos para la construcción con acero, techos, paredes, maderas y cables.

45 Su efecto se basa en la formación de una capa hinchada aislante que se obtiene bajo efecto del calor, formada por material de baja combustión, que protege el sustrato del contacto con oxígeno y/o del sobrecalentamiento y, de ese modo impide o retarda la combustión de sustratos combustibles.

Los sistemas convencionales consisten en una sustancia aglutinante filmógena, un agente de formación de estructura carbónica, un agente de expansión y un acidificante como componentes fundamentales.

Los materiales de revestimiento intumescentes con una composición especial se describen, por ejemplo, en las memorias DE-A-199 09 387 y WO 99/27021.

La presente invención tenía como objetivo una protección mejorada para elementos que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

- 5 Acorde a ello, el objeto se alcanzó gracias a la utilización de materiales de revestimiento intumescentes para el acabado ignífugo de elementos formados por materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

10 Los materiales de revestimiento intumescentes contienen diferentes componentes activos que se liberan y un gas y lo carbonizan al aumentar la temperatura en el caso de incendio. El gas liberado produce un espumado del revestimiento hasta alcanzar un volumen de hasta 80 veces su dimensión original. La estructura que contiene carbono es una barrera térmica y sólo arde a temperaturas por encima de los 700 °C. Numerosas formulaciones intumescentes se conocen por el "Fire Retardants Formulations Handbook" (Manual de formulaciones de retardo de fuego" (autor: Vijay Mohan Bhatnagar, 1972).

15 El material de revestimiento intumescente contiene, en general, agentes formadores de estructura carbónica, acidificantes, agentes de expansión, sustancias aglutinantes filmógenas y, eventualmente, coadyuvantes y aditivos usuales.

El mecanismo activo de sistemas intumescentes bajo efecto del calor puede ser descrito de manera simplificada del siguiente modo:

20 1. A una temperatura por encima de los 70 °C se reblandece el sistema aglutinante hasta ser una masa fundida de elevada viscosidad.

2. por encima de los 90 °C se inicia la descomposición de agentes de expansión y ablandantes, liberando gases no combustibles que forman una capa de gas inerte sobre el revestimiento e impiden que se quemen los componentes orgánicos combustibles del revestimiento.

25 3. El acidificante libera amoníaco a, aproximadamente, más de 150 °C, con lo cual queda un ácido libre que reduce la viscosidad de la masa fundida.

4. El agente de formación de estructura carbónica se funde y reacciona con el ácido liberado en el punto 3, perdiendo agua y bajo carbonización.

5. El agente de expansión se precipita al aumentar los gases inertes y la masa fundida se hincha y se convierte en una espuma blanda. A temperaturas de alrededor de 210 °C las reacciones 3, 4 y 5 se desarrollan simultáneamente.

30 6. A través de la descomposición parcial la espuma blanda se convierte en una capa relativamente sólida.

7. El ácido aún presente reacciona con un material de pigmento (óxidos de metal) presente, formando fosfatos.

8. La capa de protección que contiene carbono es parcialmente desgastada, lo cual reduce el efecto aislante. El fósforo también puede escapar del sistema en el caso de que no se cuente con óxidos de metal para una reacción inicial (7).

35 9. Según la composición del material restante se pueden iniciar transiciones de fase o un fundido.

Los agentes de formación de estructuras son compuestos que junto con el ácido liberado por los acidificantes es descompuesto en carbono (carbonización). Dichos compuestos son, por ejemplo, hidratos de carbono, como mono, di y tripentaeritrito, policondensados del pentaeritrito, azúcar, almidón y derivados del almidón.

40 Los acidificantes son compuestos con una elevada proporción de fósforo que liberan ácido fosfórico al calor. Dichos compuestos son, por ejemplo, polifosfatos de amonio, fosfato de urea y fosfato de diamonio. Se prefieren los polifosfatos, ya que cuentan con una proporción mayor de fósforo activo.

45 Los agentes de expansión, sustancias espumantes, no liberan gas en la descomposición. Los agentes de expansión son, por ejemplo, parafina clorada o compuestos que contienen nitrógeno, como ureas, dicianamida, guanidina o melamina cristalina. Es ventajoso utilizar agentes de expansión de diferentes temperaturas de descomposición, para prolongar el lapso de tiempo de liberación de gas y aumentar de ese modo la altura de la espuma.

Son adecuados, además, los componentes que en su efecto no se limitan a una sola función, como el polifosfato de melamina, que actúa como acidificante y también como agente de expansión. Otros ejemplos están descritos en las memorias GB-A- 2 007 689, EP-A-139 401 y US-A-3 969 291.

5 Los componentes mencionados anteriormente contienen los componentes mencionados anteriormente. Se funden bajo el efecto del calor, de modo que se puede llevar a cabo una reacción de intumescencia en la fase líquida. Son sustancia aglutinantes filmógenas, por ejemplo, homopolímeros a base de acetato de vinilo, copolímeros a base de acetato de vinilo, etileno y cloruro de vinilo, copolímeros a base de acetato de vinilo y viniléster de un ácido carboxílico de cadena larga ramificada, copolímeros a base de acetato de vinilo y di-n-butiléster de ácido maleico, copolímeros a base de acetato de vinilo y éster de ácido acrílico, copolímeros a base de estireno y éster de ácido acrílico y/o copolímeros a base de éster de ácido acrílico, copolímero de viniltolueno/acrilato, copolímero de estireno/acrilato, copolímero de vinilo/acrilato y dispersiones autoreticulantes de poliuretano.

15 Los coadyuvantes y aditivos usuales son, por ejemplo, aditivos que mejoran las características de la espuma. Ejemplos de dichos aditivos son borato de zinc, hidrato de aluminio y óxido de antimonio. Además, los materiales de revestimiento pueden estar pigmentados con dióxido de titanio, óxido de molibdeno y/u óxido de circonio, que además actúan como aislantes térmicos. Para una utilización mejorada, los materiales de revestimiento también pueden contener ablandantes o agentes de tixotropización adecuados. Los coadyuvantes pueden ser, además, material de relleno como fibras de vidrio, fibras minerales, caolina, talco, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, ácidos silícicos de precipitación, silicatos y/o celulosas pulverizadas.

20 Los materiales de revestimiento intumescentes de diferente composición se pueden adquirir en el mercado y son adecuados para la utilización acorde a la invención. Mencionaremos a modo de ejemplo los productos de la empresa Permatex Protective Coatings, Vaihingen/Enz.

La aplicación del material de revestimiento puede realizarse de manera convencional, por ejemplo, por rociado, inmersión, remojo o pintado. Preferentemente se utilizan en forma de puntura que se puede aplicar con pincel, pulverizador o rodillo. En general se aplica una película de un espesor de 0,1-3 mm (espesor de capa seca).

25 Según la sustancia aglutinante filmógena se pueden distinguir diferentes clases de material de revestimiento intumesciente:

- material de revestimiento de goma clorado, basados en goma clorada como sustancia aglutinante, fibras de vidrio y fosfato de melamina como catalizador que libera ácido y agente de expansión;

30 - material de revestimiento de látex a base de agua que contiene acetato de polivinilo junto con pentaeritrito, dicianamida, carboximetilcelulosa, dióxido de titanio, fosfato de melamina y/o polifosfato de amonio. Algunas formulaciones contienen látex de etileno/acetato de vinilo o acrilnitrilo/acetato de vinilo además de polifosfato de melamina y/o polifosfato de amonio;

35 - materiales de revestimiento de vinilo que en general contienen una combinación de un copolímero o terpolímero de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno y fosfatos de melamina. Es ventajosa la adición de p,p'-oxibisbenzolsulfonamida y/o polifosfato de melamina, que mejoran el carbón y reducen al expansión de la llama;

- material de revestimiento epoxi que contiene epóxido diglicidilbisfenol-A, pirofosfato de melamina, diciandiamida, urea y bórax. Una formulación típica contiene éster de cloroalquilfosfato, polifosfato de amonio y/o pirofosfato de melamina, melamina, un pentaeritrito, espesante de toner, borato de zinc y otros compuestos de zinc, fibras minerales y una resina epoxi;

40 - materiales de revestimiento de aminoresina contienen resina de formaldehído de melamina o resina de formaldehído de urea, carbonato de sodio, silicato alcalino, fosfato de melamina y polifosfato.

Los materiales de revestimiento intumescentes son utilizados acorde a la invención para el acabado ignífugo de elementos formados por materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

45 Dichos elementos pueden ser cuerpos moldeados, que contienen como tales los materiales orgánicos microencapsulados para el almacenamiento de calor latente, así como cuerpos moldeados convencionales que presentan un revestimiento que contiene las microcápsulas.

50 Los materiales de revestimiento intumescentes son utilizados para el acabado de objetos de materiales de construcción aglutinantes. Los materiales de construcción aglutinantes contienen sustancias aglutinantes minerales, de silicatos o poliméricas. Los cuerpos moldeados con sustancias aglutinantes minerales contienen, además de la sustancia aglutinante, agua, aditivos como grava, arena, fibras de vidrio o minerales, así como, eventualmente

coadyuvantes. Las sustancias aglutinantes minerales son en sí conocidas. Se trata de sustancias inorgánicas finas como cal, yeso, arcilla, lúgamo y cemento, que mezcladas con agua son llevadas a la forma adecuada para el uso y se endurecen bajo efecto del tiempo y, eventualmente, de temperatura elevada. De manera habitual, las composiciones en seco de componentes aglutinantes minerales presentan, en proporción a la cantidad total de sustancia aglutinante mineral, de 5 a 50 % en peso de material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.

Preferentemente, el material de revestimiento intumesciente es utilizado en elementos que contienen yeso como componente de construcción aglutinante.

Preferentemente se trata de cuerpos moldeados que contienen yeso, como placas de cartón yeso o elementos convencionales como paredes o techos que presentan un revoque de yeso como revestimiento. Preferentemente se trata de placas de cartón yeso. Las placas de cartón yeso que contienen materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor latente se describen en la declaración de patente alemana antigua 101 39 171.4, a la cual se remite expresamente.

Las placas de cartón yeso pueden incorporar 5 a 40 % en peso, especialmente, 20 a 35 % en peso de microcápsulas en relación al peso total de la placa de cartón yeso (sustancia seca). La fabricación de las placas de cartón yeso es en sí conocida.

Las placas de cartón yeso consisten, en general, en un núcleo de yeso con hojas de cartón aplicadas a cada lado. Usualmente se fabrican de modo que la masa acuosa de yeso se aplica en forma discontinua o continua entre dos hojas de cartón a base de celulosa, formando las placas. La masa de yeso, como es sabido, se obtiene agregando continuamente y sin dejar de mezclar, sulfato de calcio hemihidrato □ al agua con aditivos. Las microcápsulas pueden ser dosificadas junto con el sulfato de calcio como así también hallarse presentes como dispersión acuosa. La masa de yeso obtenida se aplica sobre las hojas de cartón y se cubren con cartón.

Durante el inicio del endurecimiento las placas de cartón se forman en una prensa y se obtienen tiras de, por ejemplo, 1,2 - 1,25 m de ancho y 9,25, 12,5, 15,0, 18,0 o 25 mm de grosor. Las tiras endurecen en pocos minutos y se cortan en placas. En este estadio, las placas aún contienen un tercio de su peso en forma de agua libre. Para eliminar el agua restante las placas se someten a un proceso de tratamiento térmico a temperaturas de aproximadamente 250 °C. Las placas de cartón yeso o obtenidas tienen una densidad de 750 - 950 kg/m³.

Para placas de cartón yeso se utiliza usualmente cartón con un peso de, aproximadamente, 300 g/m².

En lugar de cartón en base a celulosa se pueden utilizar otros productos alternativos fibrosos como revestimiento de ambas caras de las placas de cartón yeso acordes a la invención. Materiales alternativos son fibras de polímero de, por ejemplo, polipropileno, poliéster, poliamida, poliacrilatos, poliacrilonitrilo y similares. También son adecuadas las fibras de vidrio. Los materiales alternativos pueden ser utilizados como tejidos y como denominados "nonwovens", es decir, como material no tejido.

Tales placas de cartón yeso se conocen, por ejemplo, por las memorias US 4 810 569, US 4 195 110 y US 4 394 411.

Una mayor adhesividad del yeso sobre bases como cartón se puede obtener, como ya es de conocimiento del especialista, agregando polímeros naturales y/o sintéticos.

Los materiales de revestimiento intumescientes pueden ser utilizadas, asimismo, para el acabado de materiales de revestimiento de cuerpos moldeados convencionales. Los materiales de revestimiento pueden presentar, además del material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente, los componentes de construcción aglutinante minerales mencionados, como sustancias aglutinantes minerales, de silicatos o poliméricas y, eventualmente, material de relleno.

Además, los cuerpos moldeados minerales pueden estar espumados.

Los materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor latente son partículas con un núcleo de cápsula que consiste, predominantemente, en general, en más de un 95 % en peso, en material para el almacenamiento de calor latente, y un polímero a modo de pared de cápsula.

El núcleo de cápsula es, a su vez, sólido o líquido, dependiendo de la temperatura. El tamaño de partículas medio de las cápsulas es de 0,5 a 100 µm, preferentemente, de 1 a 80 µm, especialmente, de 1 a 50 µm.

Los materiales para el almacenamiento de calor latente son sustancias lipófilas orgánicas cuya transición de fase sólida a líquida se encuentra en el rango de temperatura de -20 a 120 °C.

Como sustancias adecuadas mencionaremos, a modo de ejemplo:

- 5 - hidrocarburos alifáticos, como hidrocarburos C₁₀-C₄₀ saturados o insaturado, de cadena ramificada o, preferentemente, lineales, por ejemplo, n-tetradecano, n-pentadecano, n-hexadecano, n-heptadecano, n-octadecano, n-nonadecano, n-eicosano, n-heneicosano, n-docosano, n-tricosano, n-tetracosano, n-pentacosano, n-hexacosano, n-heptacosano, n-octacosano así como hidrocarburos cíclicos, por ejemplo, ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;
- 10 - compuestos hidrocarburo aromáticos como bencol, naftalina, bifenilo, o- o n-terfenilo, hidrocarburos aromáticos de alquilo-sustitución C₁-C₄₀, como dodecilbencol, tetradecilbencol, hexadecilbencol, hexilnaftalina o decilnaftalina;
- 10 - ácidos grasos saturados o insaturados C₆-C₃₀ como ácido láurico, ácido esteárico, ácido oléico o ácido behénico, preferentemente, mezclas eutécticas de ácido decánico con, por ejemplo, ácido miristínico, ácido palmitínico o ácido láurico;
- 15 - alcoholes grasos, como alcohol láurico, estearílico, oleílico, miristílico, cetílico, mezclas como alcohol de coco, así como los denominados oxoalcoholes, que se obtienen a través de la hidroformilación de α -olefinas y otras conversiones;
- 15 - aminas grasas C₆-C₃₀, como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina o hexadecilamina;
- ésteres, como alquiléster C₁-C₁₀ de ácidos grasos, como palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo, así como, preferentemente, sus mezclas eutécticas o metilcinamato;
- 20 - ceras naturales y sintéticas, como cera de ácido montánico, cera de éster montánico, cera de carnaúba, ceras de polietileno, ceras oxidadas, ceras de éter de polivinilo, cera de etilenvinilacetato o ceras duras acorde al procedimiento de Fischer-Tropsch;
- Además son adecuadas las mezclas de dichas sustancias, mientras no se produzca una reducción del punto de fundición fuera del área deseada, o el calor de fundición de la mezcla sea demasiado reducido para una utilización adecuada.
- 25 Además, es ventajoso agregarle a las sustancias que conforman el núcleo de cápsula, compuestos solubles en ellas para impedir, de ese modo, la reducción del punto de congelación que se presenta, en parte, en las sustancias no polares. Ventajosamente, y como se describe en la memoria US-A 5 456 852, se utilizan compuestos con un punto de fundición 20 a 120 °C superior al de la sustancia nuclear en sí. Los compuestos adecuados son los ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas y compuestos alifáticos de hidrocarburos, mencionados anteriormente como sustancias lipófilas.
- 30 Las sustancias lipófilas se seleccionan de acuerdo con el rango de temperatura en el cual se desea la característica de almacenamiento de calor. Por ejemplo, para almacenamientos de calor en material de construcción en Europa se utilizan, preferentemente, sustancias lipófilas cuyo paso de fase sólido/líquido se encuentra en el rango de temperaturas de 0 a 60 °C. En general se seleccionan, para aplicaciones en el exterior, sustancias individuales o mezclas con temperaturas de conversión de 0 a 25 °C y para aplicaciones en interiores, de 15 a 30 °C. En el caso
- 35 de aplicaciones solares junto con materiales de construcción como medio de almacenamiento o para evitar el sobrecalentamiento de aislamiento térmico transparente, como se describe en la memoria EP-A 333 145, son adecuadas, sobre todo, las temperaturas de conversión de entre 30 a 60 °C. Es ventajosa, por ejemplo, la utilización de mezclas de alcanos como los obtenidos como producto de destilación técnica y que son usuales en el mercado. Preferentemente, los materiales para el almacenamiento de calor latente consisten esencialmente en n-alcanos.
- 40 Como polímero para la pared de cápsula en principio pueden utilizarse los materiales conocidos para las microcápsulas de papel carbón. Es posible, por ejemplo, encapsular el material para el almacenamiento de calor latente según el procedimiento descrito en las memorias GB-A 870476, US 2 800 457, US 3 041 289 en gelatina con otros polímeros.
- 45 Los materiales de pared preferidos, debido a su buena estabilidad en el tiempo, son polímeros duroplásticos. Se entiende por duroplásticos los materiales de pared que, debido al elevado grado de reticulación, no se ablandan sino que se descomponen a temperaturas elevadas. Los materiales de pared duroplásticos adecuados son, por ejemplo, las resinas de formaldehído, poliureas, poliuretanos así como polímeros altamente reticulados de ésteres de ácido metacrílico.
- Por resinas de formaldehídos se entienden los productos de reacción de formaldehído con
- 50 - triazinas como melamina

- carbamidas como urea

- fenoles, como fenol, m-cresol y resorcina

- los compuestos amino y amido como anilina, p-toluolsulfonamida, urea de etileno y guanidina, o sus mezclas.

5 Las resinas de formaldehído preferidas son resinas de urea-formaldehído, resinas de ureas-resorcina-formaldehído, resinas de urea-melamina-formaldehído y resinas de melamina-formaldehído. Se prefieren, igualmente, las resinas de formaldehído de alquilo C₁-C₄, especialmente, metiléteres de dichas resinas de formaldehído, así como las mezclas con dichas resinas de formaldehído. Se prefieren, sobre todo, las resinas de melamina-formaldehído y/o sus metiléteres.

10 En el procedimiento conocido por los papeles carbón, se utilizan resinas como prepolímeros. El prepolímero aún es soluble en la fase acuosa y en el desarrollo de la policondensación se desplaza hacia la superficie límite y rodea las gotitas de aceite. Los procedimientos para el microencapsulamiento con resinas de formaldehído son conocidos y están descritos, por ejemplo, en las memorias EP-A-562 344 y EP-A-974 394.

15 Las paredes de cápsula de poliureas y poliuretanos también se conocen por los papeles carbón. Las paredes de cápsula se obtienen por la conversión de reactantes que portan grupos NH₂ o grupos OH con di y/o poliisocianatos. Los isocianatos adecuados son, por ejemplo, etilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato y 2,4- y 2,6-toluilendiisocianato. Asimismo, cabe mencionar los poliisocianatos como derivados con estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Como reactantes se pueden utilizar: hidracina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di y poliaminas y aminoalcoholes. Dichos procedimientos de poliadición superficial son conocidos, por ejemplo, por las memorias US 4 021 595, EP-A 0 392 876 y EP-A 0 535 384.

20 Se prefieren como pared de cápsula los polímeros a base de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico.

Se prefieren las microcápsulas cuya pared de cápsula es un polímero de ácido metacrílico altamente reticulado. El grado de reticulación se obtiene, a su vez, con una proporción de reticulante $\geq 10\%$ en peso en relación al polímero total.

25 Las microcápsulas preferidas están conformadas por 30 a 100 % en peso, preferentemente, 30 a 95 % en peso de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico como monómeros I. Además, las microcápsulas pueden consistir en hasta un 80 % en peso, preferentemente, 5 a 60 % en peso, especialmente, 10 a 50 % en peso de un bi o polifuncional como monómero II, no soluble o de difícil disolución en agua, y en hasta 40 % en peso, preferentemente, hasta 30 % en peso de otros monómeros III.

30 Como monómero I es adecuado el alquiléster C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico. Se prefieren, especialmente, como monómero I, los metil, etil, n-propil, y n-butilacrilatos, y/o los correspondientes metacrilatos. Se prefieren los iso-propil, iso-butil, sec.-butil y terc.-butilacrilatos y los correspondientes metacrilatos. Además, debemos mencionar el metacrilnitrilo. En general, se prefieren los metacrilatos.

35 Los monómeros adecuados II son monómeros bi o polifuncionales, no solubles en agua o difícilmente solubles en agua, pero con una solubilidad buena a limitada en la sustancia lipófila. Se entiende por difícilmente soluble una solubilidad inferior a 60 g/l a 20 °C.

Se entiende por monómeros bi o polifuncionales los compuestos que presentan, al menos, 2 dobles enlaces etilénicos no conjugados.

40 Se utilizan sobre todo los monómeros de divinilo y polivinilo que provocan una reticulación de la pared de cápsula durante la polimerización.

Los monómeros bifuncionales preferidos son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico, además, los dialiléteres y diviniléteres de estos dioles.

45 Los monómeros de divinilo preferidos son diacrilato de etandiol, divinilbenzol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, metalilmetacrilamida y metacrilato de alilo. Son especialmente preferidos los diacrilatos de propanodiol, butanodiol, pentanodiol y hexanodiol o los correspondientes metacrilatos.

Los monómeros de polivinilo preferidos son triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, trialiléter de pentaeritrito y tetraacrilato de pentaeritrito.

Como monómeros III se pueden utilizar los demás monómeros, se prefieren los monómeros IIIa como estireno, α -metilestireno, β -metilestireno, butadieno, isopreno, acetato de vinilo, propionato de vinilo y vinilpiridina.

5 Se prefieren especialmente los monómeros IIIb solubles en agua, por ejemplo, acrilnitrilo, metacrilamida, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido maleico, anhídrido de ácido maleico, N-vinilpirrolidona, 2-hidroxietil acrilato e hidroxietilmetacrilato y ácido acrilamido-2-metilpropanosulfónico. Asimismo, se deben mencionar especialmente N-metilolactilamida, N-metilolmetacrilamida, dimetilaminoetilmetacrilato y dietilaminoetilmetacrilato.

Las microcápsulas adecuadas para la utilización acorde a la invención se pueden obtener mediante la denominada polimerización in situ.

10 Las microcápsulas preferidas, así como su obtención, se conocen por la memoria EP-A-457 154, a la cual se remite aquí de manera expresa. En dicho procedimiento se obtienen las microcápsulas de tal modo que, a partir de los monómeros, un iniciador radical, un coloide protector y la sustancia lipófila por encapsular, se obtiene una emulsión estable de aceite en agua, en la cual se encuentran en fase dispersa. La proporción de fase oleosa en la emulsión de aceite en agua se encuentra, preferentemente, en 20 a 60 % en peso.

15 Posteriormente, se inicia la polimerización de los monómeros a través de calentamiento, en el cual los polímeros obtenidos forman la pared de cápsula que rodea la sustancia lipófila.

20 Por la memoria EP-A-457 154 también se conocen los coloides protectores. Además son adecuadas las partículas sólidas inorgánicas que actúan como coloides protectores, los denominados sistemas Pickering, también descritos en la memoria EP-A-457 154 así como en la declaración de patente alemana antigua 101 63 162.6, a las que se remite expresamente. Se obtienen cápsulas con un tamaño de 0,5 a 100 μm , preferentemente, de 1 a 10 μm , según el tamaño seleccionado en el paso de emulsión. Las cápsulas tienen, a su vez, una distribución de tamaño estrecha.

Los materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor latente obtenidos de este modo pueden ser procesados directamente como dispersión o tras el secado por pulverización como polvo de cápsulas para los objetos.

25 Los elementos revestidos acorde a la invención con el material de revestimiento intumesciente se caracterizan por una baja inflamabilidad.

Los siguientes ejemplos tienen la finalidad de explicitar la invención en mayor detalle.

Ejemplo 1

a) se obtuvo un material de revestimiento intumesciente simple formado por los siguientes componentes:

20 g de agua

30 30 g de Exolit® AP (polifosfato de amonio de Clariant) como acidificante

10 g de melamina cristalina como agente de expansión

10 g de pentaeritrilo como agente formador de estructura carbónica

20 g de Acronal® 290D (dispersión de polímeros de acrilato de estireno al 50 % en peso, BASF) como sustancia aglutinante filmógena.

35 b) obtención de los materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor:

Fase acuosa:

572 g de agua

80 g de una dispersión coloidal al 50 % en peso de SiO_2 en agua con un pH 9,3 (tamaño medio de partículas 108,6 nm, promedio Z, según dispersión de luz)

40 2,1 g de una solución acuosa al 2,5 % en peso de nitrito de sodio

20 g de metilcelulosa, solución acuosa al 1 % en peso (viscosidad 15000 mPas al 2 % en agua)

Fase oleosa

440 g de alcano C₁₈-C₂₀ (destilación técnica)

77 g de metilmetacrilato

33 g de butandioldiacrilato

5 0,76 g de etilhexiltioglicolato

1,35 g de t-butilperpivalato

Alimentación 1: 1,09 g de hidroperóxido de t-butilo al 70 % en agua

Alimentación 2: 0,34 g de ácido ascórbico, 0,024 g de NaOH, 56 g de H₂O

10 Dicha fase acuosa se dispuso a temperatura ambiente y se reguló con 3 g de ácido nítrico al 10 % hasta alcanzar un pH de 4.

Tras agregar la fase oleosa se efectuó la dispersión con un dispersor de alta velocidad, a 4200 rpm. Tras 40 minutos de dispersión se obtuvo una emulsión estable con un tamaño de partículas de 2 a 12 µm de diámetro. La emulsión se calentó bajo agitación con un agitador de anclas cruzadas, durante 4 minutos, hasta alcanzar 56 °C, durante 20 minutos más, a 58 °C, y en 60 minutos más, a 71 °C y en otros 60 minutos más, a 85°C. La dispersión de microcápsulas obtenida se refrigeró por agitación a 70 °C y se agregó la alimentación 1. La alimentación 2 fue agregada por dosificación agitando a 70 °C, en el transcurso de 80 minutos. Posteriormente se refrigeró. La dispersión de microcápsulas obtenida presentaba una proporción de sustancias sólidas de 46,8 % y un tamaño de partículas medio D(4,3) = 9,5 µm (medido por difracción Fraunhofer, valor medio en volumen). La dispersión se secó en un secador por pulverización de laboratorio, con toberas binarias y separación ciclónica con una temperatura de entrada del gas de calentamiento de 130 °C y 70 °C de temperatura de salida del polvo de la torre de pulverización.

15 c) una placa de yeso se obtuvo a partir de 70 partes en peso de yeso de estucar, 30 partes en peso del material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente obtenido en b) y 60 partes en peso de agua obtenidas y se secaron 14 días al aire.

25 Dicha placa de yeso con las medidas 10x20x1,2 cm fue revestida en todas las caras con el material de revestimiento intumescente obtenido en a) con un espesor de material húmedo de aprox. 200 µm. El revestimiento fue secado durante 2 días al aire.

30 La placa de yeso fue expuesta durante cinco minutos a una llama de mechero de Bunsen y evaluada. En el sector de la llama se formó con el revestimiento intumescente una espuma de carbón que redujo el mayor calentamiento de la placa de yeso. La placa echó humo en el fuego, y la espuma de carbón ardía, pero no se podía observar una combustión visible. No se llevó a cabo una expansión de la combustión hacia arriba. Tras apagar la llama del mechero también se apagó tras pocos segundos la placa.

Ejemplo comparativo

35 Una placa de yeso (10x20x1,2 cm) con un material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente acorde al ejemplo 1, pero sin material de revestimiento intumescente también fue expuesta 5 minutos a la llama de un mechero Bunsen y luego analizada. La placa presentaba una notable expansión de la combustión hacia arriba, asimismo ardía sobre todo el gas liberado por la placa antes de la placa. La placa no se desintegró. Tras apagar la llama del mechero la placa continuó ardiendo, la llama no se extinguió por sí misma.

Ejemplo 2

40 Una placa de yeso (10x20x1,2 cm) con material microencapsulado para el almacenamiento de calor latente acorde al ejemplo 1 fue recubierta en todas sus caras con una dispersión comercial ignífuga para madera (Unitherm® 87537, Permatex GmbH, Vaihingen/Enz) con un espesor de material en húmedo de aprox. 200 µm. El revestimiento fue secado durante 2 días al aire.

45 La placa de yeso fue expuesta durante cinco minutos a una llama de mechero de Bunsen y evaluada. En el sector de la llama se formó, con el revestimiento intumescente una espuma de carbón de aprox. 4 mm. que redujo el mayor calentamiento de la placa de yeso. La placa echó humo en el fuego, y la espuma de carbón ardía, pero no se podía

observar una combustión visible. No se llevó a cabo una expansión de la combustión hacia arriba. Tras apagar la llama del mechero también se apagó tras pocos segundos la placa.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de material de revestimiento intumescente para el acabado ignífugo de elementos formados por materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente.
- 5 2. Utilización acorde a la reivindicación 1, **caracterizada porque** el material de revestimiento contiene agentes de formación de estructura carbónica, acidificantes, agentes de expansión y sustancias aglutinantes filmógenas.
3. Utilización acorde a una de las reivindicaciones 1 a 2, para el acabado de elementos que contienen yeso.
4. Utilización acorde a una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** los materiales para el almacenamiento de calor latente consisten esencialmente en n-alcános.
- 10 5. Utilización acorde a una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** los materiales microencapsulados para el almacenamiento de calor latente poseen paredes de cápsulas de polímeros a base de uno o múltiples alquilésteres C₁-C₂₄ de ácido acrílico y/o metacrílico.
- 15 6. Elementos ignífugos con un acabado de un material de revestimiento intumescente formados por materiales de construcción aglutinantes que contienen material orgánico microencapsulado para el almacenamiento de calor latente, acordes a las reivindicaciones 1 a 5.