

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 404 294**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

**G03C 1/00** (2006.01)

**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2008 E 08865468 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2013 EP 2222760**

54 Título: **Uso de cápsulas de dopado para la protección solar y la reflexión de calor**

30 Prioridad:

**20.12.2007 DE 102007061513**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**27.05.2013**

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR  
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN  
FORSCHUNG E.V. (100.0%)  
Hansastraße 27c  
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**SEEBOTH, ARNO;  
MÜHLING, OLAF y  
RUHMANN, RALF**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 404 294 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

Uso de cápsulas de dopado para la protección solar y la reflexión de calor

5 La invención se refiere al uso de cápsulas de dopado que presentan una sustancia que, en un intervalo de temperatura definido, mediante interacciones fisicoquímicas con la matriz de polímero a dopar, muestra una transparencia en disminución al aumentar la temperatura. Se describen sistemas compuestos que presentan una matriz de polímero dopada con las cápsulas de dopado. Las cápsulas se usan según la invención para la protección solar o la reflexión de calor.

10 El consumo de energía anual en edificios para la refrigeración supera ya, a nivel mundial, casi el consumo de energía adecuado para su calentamiento. Es necesaria una optimización del equilibrio energético para evitar el estrés térmico creciente en las ciudades. Por consiguiente los edificios deben proyectarse de modo que se realice una refrigeración pasiva, en lugar de equiparlos con instalaciones eléctricas de climatización.

15 La protección frente al sobrecalentamiento se realiza, ahora como antes, casi exclusivamente mediante el sombreado mecánico convencional.

20 Métodos más recientes, tales como conmutación activa (sobre todo por medio de electrocromía) no se han impuesto hasta el momento. Junto a aspectos económicos, son responsables de ello con toda seguridad también cuestiones tecnológicas por resolver. En Enciclopedia of Polymer Sciences and Technology, se describe en detalle por A. Seeboth/D. Löttsch (2004) el uso de materiales termocrómicos para efectos ópticos controlados por la temperatura.

25 Desde hace décadas se intenta usar hidrogeles termotrópicos o combinaciones de polímeros para la protección solar. Ya entre los años 1950 y 1960 se experimentó con materiales termotrópicos para la protección solar en el parque zoológico de Múnich. Otros materiales termotrópicos que conmutan en función de la temperatura o capas reflectantes de la radiación solar permanentemente, se conocen, en el campo de la protección solar, por los documentos US 4.307.942, US 6.440.592 y US 2005/147825.

30 Junto a los planteamientos de problemas tecnológicos por resolver hasta el momento, sin duda también hasta el presente, mecanismos de reacción aún por entender en los sistemas termotrópicos utilizados, entre otros, reacciones de concurrencia químicas, separaciones de fases, transiciones de fases, son un motivo fundamental para el impedimento de una amplia introducción en el mercado. De este modo, por ejemplo en el documento EP 0 125 804 se describe como monómeros termotrópicos un compuesto alifático de fórmula general  $C_nH_{n+2}$  con  $n = 5$  a 30 en una concentración entre el 0,5 y el 10% en peso en un polímero de matriz fotoendurecido. No obstante, las estructuras de esta fórmula general no pueden funcionar como monómeros en una reacción polimérica. Los monómeros o compuestos monoméricos son por definición moléculas reactivas, de bajo peso molecular, que pueden agruparse para dar cadenas o redes moleculares, para dar polímeros no reticulados o reticulados. Además es inevitable un proceso de migración del compuesto alifático distribuido de forma homogénea en la matriz de polímero sobre la superficie de sustrato, en particular fomentado aún por la carga térmica. Las propiedades termotrópicas, que se basan en la necesidad de una fase anisotrópica, que se genera en un intervalo de concentración de hasta el 10% en peso, no presentan ninguna estabilidad a largo plazo. En el documento EP 0 125 804 se describe adicionalmente que la mezcla debe presentar una solubilidad correspondiente para el componente termotrópico, para permitir una reacción de precipitación. La disolución de la fase termotrópica lleva inevitablemente a la pérdida de la anisotropía, que se basa en interacciones intermoleculares de la molécula termotrópica individual. Durante la posterior reticulación, debido a la cinética y a la termodinámica, no puede precipitarse de nuevo cuantitativamente el componente termotrópico como fase separada. Además, ninguna tecnología continua y que cubra los gastos permite un endurecimiento de la matriz de polímero mediante exposición bajo una atmósfera inerte o la producción de las láminas mediante colada entre dos placas de vidrio y la posterior retirada. Esta estrategia de solución no es por lo tanto competitiva.

50 Por lo tanto, partiendo de las desventajas descritas del estado de la técnica, la invención se basa en el objetivo de proporcionar un plástico termotrópico, estable a largo plazo, es decir, termodinámicamente estable, que puede utilizarse, entre otras cosas, para la protección solar.

55 Este objetivo se resuelve mediante el uso de cápsulas de dopado con las características de la reivindicación 1. Las reivindicaciones dependientes adicionales muestran perfeccionamientos ventajosos.

60 Se proporcionan cápsulas de dopado que contienen al menos una sustancia que en un intervalo de temperatura de 10 a 55°C presenta una fase de rotador. Las cápsulas muestran a este respecto una disminución de la transparencia en el intervalo de temperatura mencionado al aumentar la temperatura.

65 Por transparencia ha de entenderse, en el contexto de la presente invención, que un material presenta propiedades transparentes cuando presenta en el intervalo de longitud de onda de UV-Vis, NIR o IR una transmisión de al menos el 30 %, preferentemente de al menos el 50 % y de manera especialmente preferente de al menos el 70 %.

La fase de rotador lleva, en función de la temperatura, a fases isotrópicas y ordenadas de manera diferente del material de núcleo. Se denomina fase de rotador la fase cristalina plástica que se forma entre fases cristalinas altamente ordenadas y la fase isotrópica completamente formada. Con respecto a la fase de rotador se remite a Sirota, Singer, J. Chem. Phys. 101 (1994), 10873.

5 Las variaciones estructurales inducidas por la temperatura de la sustancia con la fase de rotador tienen lugar entre la transición del estado sólido / sólido a sólido / líquido.

10 Éstas pueden caracterizarse de forma muy precisa por medio de calorimetría diferencial dinámica (en inglés *Differential Scanning Calorimetry*, DSC) y analítica por rayos X. Mediante interacción fisicoquímica entre la sustancia en la cápsula y una matriz de polímero a dopar se realiza, con variación de la temperatura, una variación dependiente de la temperatura del índice de refracción. Como resultado, según la invención, un aumento de temperatura va acompañado, al mismo tiempo, de una disminución de la transparencia, lo que representa una diferencia y ventaja esencial con respecto a los sistemas conocidos por el estado de la técnica. Este efecto puede aprovecharse, entre otras cosas, para la protección solar. A este respecto es un requisito que la sustancia con la fase de rotador se encuentre como fase separada. Ésta debe ser lo más pequeña posible en la magnitud espacial, para satisfacer los requisitos ópticos y encontrarse en la medida de lo posible en forma monodispersada, para tener en cuenta las propiedades mecánicas del sistema global termotrópico resultante.

20 Preferentemente, la al menos una sustancia con una fase de rotador se selecciona del grupo de los hidrocarburos saturados e insaturados. En este caso se prefieren especialmente sustancias del siguiente grupo:

- hidrocarburos alifáticos saturados o insaturados (C<sub>10</sub>-C<sub>30</sub>), en particular n-tetradecano, n-eicosano, n-nonadecano, n-heptacosano o hexadecano,
- aminas grasas y alcoholes grasos saturados o insaturados, en particular alcohol dodecílico, alcohol decílico, alcohol hexadecílico, dodecilamina, decilamina o hexadecilamina,
- ésteres de ácidos grasos e hidrocarburos halogenados, en particular ésteres de ácido graso C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub>, hidrocarburos C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub> o perfluoroalcanos,
- compuestos de colesterilo, en particular monohidrato de colesterol, acetato de colesterilo o estigmasterol,
- poliolefinas, en particular polietileno, polipropileno o copolímeros de los mismos,
- organometales, en particular octametil-ferrocenos,
- así como mezclas de los mismos.

40 El uso de la sustancia con fase de rotador puede realizarse como sustancia individual o como mezcla de varias sustancias en una cápsula.

45 La cápsula de dopado puede contener así mismo sustancias que no presentan ninguna fase de rotador. Para ello son adecuadas especialmente sustancias tensioactivas, tales como derivados de óxido de etileno no iónicos, que pueden aumentar la interacción entre las sustancias con fase de rotador mediante la formación de un complejo termodinámicamente estable. En particular con el uso de parafina como sustancia con fase de rotador pueden usarse preferentemente sustancias tensioactivas aniónicas o catiónicas, tales como dodecilsulfato de sodio (SDS) o bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como aditivos. No se descarta la posibilidad de la formación de fases de rotador mediante la formación de complejos de sustancias con fases de rotador y sustancias sin fases de rotador y puede aprovecharse como efecto.

50 Preferentemente, las cápsulas son microcápsulas y presentan un diámetro en el intervalo de 1 a 10 μm. Las cápsulas pueden producirse también como nanocápsulas y presentan a este respecto preferentemente un diámetro en el intervalo de 10 nm a 1 μm. La única condición en este caso es que las nanocápsulas presenten un diámetro por encima de λ/4. En caso de bajas exigencias sobre la calidad óptica, por ejemplo cuando no se establece ningún requisito alto sobre el aspecto homogéneo, las cápsulas pueden presentar también un diámetro de más de 10 μm.

60 En el caso de la aplicación para la protección solar pueden llegar a usarse también mezclas de cápsulas con diferentes sustancias con fase de rotador o también cápsulas de diferente tamaño. Para ello puede variarse de forma casi aleatoria el intervalo de trabajo.

Las cápsulas pueden producirse según el documento de A. Loxley y B. Vincent, Journal of Colloid and Interface Science 208, 49-62 (1998). La separación de las cápsulas se realiza mediante filtración o secado por pulverización.

65 La técnica específica y las condiciones en la emulsión inicial son responsables del tamaño de las cápsulas. Éste

puede encontrarse por encima o por debajo de 1  $\mu\text{m}$ , es decir, en el intervalo micro- o nanométrico.

5 La temperatura de conmutación entre el estado transparente y el estado opaco para el material de polímero dopado con cápsula, es decir, el sistema compuesto, se determina mediante la sustancia con fase de rotador usada respectiva o su mezcla. Con ello resulta una marcada diversidad. Para las nanocápsulas (por debajo de 1  $\mu\text{m}$ ) resultan, mediante el uso de diferentes tamaños de gota, en el caso de una sustancia de rotador constante, posibilidades de variación aún adicionales para la influencia sobre el punto de conmutación. De este modo, puede usarse una mezcla de cápsulas con sustancia de rotador constante C20, ascendiendo el tamaño de cápsula a aproximadamente 130 nm o aproximadamente 300 nm. Naturalmente pueden usarse micro- y nanocápsulas así mismo como mezcla, pudiendo ser la sustancia de rotador constante o diferente, que se compone de, en cada caso, un componente individual o una mezcla.

15 Las cápsulas de dopado pueden incorporarse con diferentes técnicas de agitación (agitadores de palas, disolvedores, Turrax) en los compuestos de partida monoméricos para sistemas de resina de colada o para durómeros. La concentración en % en peso se encuentra entre el 0,1 y el 8,5% en peso, en particular entre el 0,5 y el 2,5% en peso. Si las cápsulas se alimentan como polvo o lote prefabricado de materiales poliméricos termoplásticos a un proceso de extrusión, en ese caso la concentración debería ascender a entre el 0,5 y el 7,5% en peso. En los procesos de extrusión pueden usarse cápsulas de polimetacrilato reticulado y cápsulas de resina de melamina, preferentemente para poliolefinas. Las cápsulas de resina epoxídica se dopan preferentemente en polímeros de punto de fusión más alto, tales como PC, PS o PMMA.

25 Así mismo se proporcionan sistemas compuestos que contienen al menos una matriz de polímero así como las cápsulas descritas anteriormente. Como matriz de polímero se tienen en cuenta, a este respecto, preferentemente materiales termoplásticos, durómeros, elastómeros, resinas de colada, lacas, hidrogeles, polímeros inorgánicos y mezclas de los mismos. En este caso es esencial que las matrices poliméricas mencionadas presenten un estado transparente en un intervalo de temperatura o de presión definido.

30 Como materiales termoplásticos son adecuados particularmente poliolefinas, policarbonatos, polimetacrilatos, poliamidas, combinaciones de los mismos, copolímeros y aleaciones de polímero. Las resinas de melamina y resinas epoxídicas son durómeros preferidos y derivados orgánicos de silicio para lacas. Los elastómeros deberán estar reticulados preferentemente por medio de azufre. Junto a la elección de la clase de plástico, es decisivo también para las propiedades macroscópicas su procesamiento tecnológico.

35 Las cápsulas de dopado se usan según la invención en el sector de la protección solar y de la reflexión de calor.

Por medio del siguiente ejemplo, así como de la figura asociada, se explicará en detalle el uso según la invención.

#### Ejemplo 1

40 Se añade un 3,5% en peso de una microcápsula con un tamaño de cápsula de 3 a 6  $\mu\text{m}$  en polietileno del tipo LD. En un procedimiento de extrusión se produce una lámina termotrópica con un grosor de capa de aproximadamente 110  $\mu\text{m}$ . Las zonas de calefacción de la extrusora están conectadas a entre 180°C y 205°C; en la boquilla de ranura ancha, la temperatura asciende a 210°C. La lámina se enfría en el rodillo frío (*Chill-Rolle*) hasta 45°C en el plazo de 2 a 5 segundos. La lámina termotrópica extruida aumenta su transparencia con el aumento de temperatura (figura 45 1). El proceso es reversible. La lámina es adecuada para la protección solar.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de cápsulas de dopado que contienen al menos una sustancia que, en un intervalo de temperatura de 10 a 55°C, presenta una fase de rotador y se encuentra como fase separada, y la sustancia se selecciona del grupo que consiste en
- aminas grasas y alcoholes grasos saturados o insaturados, en particular alcohol dodecílico, alcohol decílico, alcohol hexadecílico, dodecilamina, decilamina o hexadecilamina,
  - ésteres de ácidos grasos e hidrocarburos halogenados, en particular ésteres de ácido graso C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub>, hidrocarburos C<sub>14</sub>-C<sub>26</sub> o perfluoroalcanos,
  - compuestos de colestero, en particular monohidrato de colesterol, acetato de colestero o estigmasterol,
  - poliolefinas, en particular polietileno, polipropileno o copolímeros de los mismos,
  - organometales, en particular octametil-ferrocenos,
  - así como mezclas de los mismos,
- 10 para la protección solar y la reflexión de calor, siendo adecuadas las cápsulas para una matriz de polímero que se compone de materiales termoplásticos, durómeros, elastómeros, resinas de colada, lacas, hidrogeles, polímeros inorgánicos y mezclas de los mismos, presentan un diámetro de por encima de  $\lambda/4$  en el intervalo de longitud de onda de UV-VIS, NIR o IR y las cápsulas
- a) son microcápsulas y presentan un diámetro en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$ ;
  - b) son nanocápsulas y presentan un diámetro en el intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ ; o
  - c) se componen de una mezcla de microcápsulas con un diámetro en el intervalo de 1 a 10  $\mu\text{m}$  y nanocápsulas con un diámetro en el intervalo de 10 nm a 1  $\mu\text{m}$ ; y
- 15 las cápsulas muestran una disminución de la transparencia en el intervalo de temperatura al aumentar la temperatura.
- 20 2. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la al menos una sustancia, en el intervalo de temperatura de 15 a 45°C, presenta una fase de rotador.
- 25 3. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** la al menos una sustancia se encuentra en forma monodispersada.
- 30 4. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** la cápsula contiene adicionalmente sustancias sin fase de rotador.
- 35 5. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** los materiales termoplásticos se seleccionan del grupo que consiste en poliolefinas, policarbonatos, polimetacrilatos, poliamidas, combinaciones de los mismos, copolímeros y aleaciones de polímero.
- 40 6. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado por que** los durómeros se seleccionan del grupo de las resinas de melamina y resinas epoxídicas.
- 45 7. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** las lacas se seleccionan de compuestos orgánicos de silicio.
- 50 8. Uso de las cápsulas de dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado por que** los elastómeros están reticulados por medio de azufre.

Fig. 1

