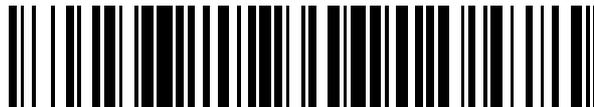


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 431**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/40** (2006.01)

**C09K 5/00** (2006.01)

**E04C 2/284** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.12.2009 PCT/EP2009/066386**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.07.2010 WO10076118**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.12.2009 E 09763973 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017 EP 2379327**

54 Título: **Componente laminar fabricado de un material compuesto**

30 Prioridad:

**17.12.2008 EP 08171938**

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

**05.03.2018**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INTERNATIONAL B.V.  
(100.0%)  
Velperweg 76  
6824 BM Arnhem, NL**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, MARCO;  
BALBO BLOCK, MARCO;  
SCHMIDT, VOLKER;  
HEIMES-SHELLER, ANNEROSE y  
JANDEL, LOTHAR**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 657 431 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

Componente laminar fabricado de un material compuesto

La presente solicitud se refiere a un elemento de construcción en forma de lámina compuesto de un material compuesto que comprende dos capas exteriores metálicas y una capa de espuma rígida de poliuretano.

5 Los elementos de construcción en forma de lámina que comprenden dos capas exteriores metálicas y una capa de espuma rígida de poliuretano, conocidos como elementos emparedado, se utilizan no solo como elementos estructurales en la construcción doméstica sino también en la construcción industrial para fachadas y techos de edificios industriales y como elementos estructurales en la construcción de cámaras frigoríficas, en puertas seccionales, en oficinas portátiles o en construcciones de casas rodantes, donde su amplio uso se basa en sus muy buenas propiedades aislantes. Sin embargo, debido a su baja masa, los edificios tienen poca capacidad de amortiguar los picos de temperatura. Las cargas interiores y exteriores de temperatura causan aumentos muy rápidos de la temperatura en el interior de edificios de este tipo. Esta propiedad indeseable se resume con el término "clima de cuartel".

10 En verano, la masa de una estructura acumula calor entrante durante el día y en el caso ideal mantiene así la temperatura interna constante. El calor acumulado se libera de nuevo a la atmósfera externa bajo condiciones nocturnas más frías. Si se quiere lograr un clima interno agradable en el edificio, incluso en verano, sin aire acondicionado eléctrico, el edificio tiene que tener una cierta masa térmica. Sin embargo, los edificios compuestos de elementos emparedado carecen de una masa térmica tan grande.

15 En los últimos años se han estudiado los materiales acumuladores de calor latente, también denominados materiales de cambio de fase (abreviados como PCM), y constituyen una nueva combinación de materiales dentro de los materiales de construcción. Su modo de acción se basa en la entalpía generada durante la transición de fase sólido/líquido, que implica la absorción de energía o la liberación de energía al ambiente a temperatura constante. Por lo tanto, pueden usarse para mantener una temperatura constante dentro de un intervalo de temperatura especificado. Dependiendo de la temperatura, los materiales acumuladores de calor latente también pueden ser líquidos y, por lo tanto, no pueden usarse directamente con materiales de construcción por temor a las emisiones a la atmósfera interna o a su separación del material de construcción.

El documento EP-A-1703033 muestra elementos de construcción para el acondicionamiento de interiores, que tienen dos capas exteriores metálicas, donde la capa intermedia comprende un material acumulador de calor latente.

20 El documento WO 2006/021306 muestra un material compuesto con una capa exterior metálica, un panel de construcción de yeso-escayola y una capa de espuma rígida de poliuretano que conecta dichas dos láminas. El panel de construcción de yeso-escayola comprende microcápsulas con un núcleo de cápsula compuesto por un material acumulador de calor latente. Sin embargo, los elementos de construcción con placas de cartón de yeso tienen un ancho de tramo limitado de 2 a 3 metros y esto limita sus posibles usos. A modo de ejemplo, el uso en estructuras de techos que abarcan áreas relativamente grandes es imposible. Un objeto de la presente invención era proporcionar elementos de construcción que tengan una estabilidad mecánica mejorada, en particular una anchura de tramo mejorada.

Otro objeto fue encontrar un proceso de producción mejorado para estos elementos de construcción, que también permita su producción en forma continua.

25 Un objetivo de la presente invención era mejorar los elementos de construcción en forma de lámina compuestos de un material compuesto con dos capas exteriores de metal de tal manera que los edificios producidos a partir de ellos tengan un mejor clima.

30 Dicho objeto se consigue mediante un elemento de construcción en forma de lámina compuesto de un material compuesto, que comprende dos capas externas metálicas, una capa de espuma rígida de poliuretano y una capa compacta de poliuretano que comprende microcápsulas con un núcleo de la cápsula compuesto de un material acumulador de calor latente. De acuerdo con la invención, la capa compacta de poliuretano comprende microcápsulas con un núcleo de la cápsula compuesto de un material acumulador de calor latente.

35 Para los fines de esta solicitud, un elemento de construcción en forma de lámina es una estructura cuyo espesor es pequeño cuando se compara no sólo con su longitud sino también con su anchura. Su espesor es preferiblemente:  $5/15$  de su longitud y también de su anchura.

40 En la presente memoria, los elementos de construcción en forma de lámina pueden tener una topología generada a modo de ejemplo a través de procesos de conformación.

De acuerdo con una realización, el elemento de construcción en forma de lámina tiene una capa de poliuretano compacta. Vista desde el interior del espacio, la secuencia resultante de las capas es la siguiente:

1. Capa metálica externa (A),

2. Capa compacta de poliuretano (B),
3. Capa de espuma rígida de poliuretano (C) y
4. Una capa metálica externa (A').

5 De acuerdo con otra realización, el elemento de construcción en forma de lámina tiene una segunda capa de poliuretano compacta. Vista desde el interior del espacio, la secuencia resultante de las capas es la siguiente:

1. Capa metálica externa (A),
2. Capa compacta de poliuretano (B),
3. Capa de espuma rígida de poliuretano (C),
4. Capa compacta de poliuretano (B), y
- 10 5. Una capa metálica externa (A').

15 En el caso de elementos emparedado con la estructura A-B-C-A', la ubicación de la capa metálica exterior A' está generalmente al aire libre. También son concebibles aplicaciones en espacios interiores, por ejemplo, paneles para techos, elementos de paredes y sistemas de sala dentro de la habitación. Para aplicaciones tales como sistemas de sala dentro de la habitación o particiones internas, se da preferencia a los elementos de construcción en forma de lámina con la estructura A-B-C-B-A.

#### La capa metálica externa

20 Las dos capas exteriores metálicas de la presente memoria pueden ser diferentes. Luego se hace una distinción entre el material que bordea el interior del espacio (A) y la capa exterior externa (A'). Las dos capas no tienen que ser idénticas ni en su forma ni en su material. Sin embargo, los elementos de construcción en forma de lámina con la estructura A-B-C-B-A tienen preferiblemente capas exteriores metálicas idénticas.

Las capas externas utilizadas pueden ser capas externas flexibles o rígidas, preferiblemente rígidas. No es esencial que la capa externa haya sido perfilada y la forma en que se utiliza también puede ser lisa, o la de una lámina estampada, contorneada o moldeada (por ej., efecto de teja flamenca).

25 La capa metálica externa puede ser una capa no revestida o revestida. Los metales preferidos son aluminio, acero, acero galvanizado o aluminizado, cobre, zinc u otros tipos de bandas metálicas o paneles metálicos. Se puede hacer mención preferente a hojas de aluminio, lámina de aluminio, lámina de cobre o chapa de acero, particularmente chapa de acero.

Las capas metálicas externas pueden pretratarse, por ejemplo, mediante tratamiento corona, tratamiento con arco eléctrico, tratamiento con plasma u otros métodos convencionales.

30 La capa metálica externa, preferiblemente la capa metálica externa exterior (A'), puede haberse modificado con los materiales convencionales utilizados para elementos de construcción de este tipo, con el fin de aumentar la resistencia a la intemperie.

35 Las capas metálicas externas también suelen tener recubrimientos orgánicos. El grosor de estas capas orgánicas puede ser de 0,5  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ . Un proceso de revestimiento importante es el recubrimiento en tiras, también denominado recubrimiento en espiral. En este proceso de acabado, la tira de metal, muy a menudo banda de acero galvanizado y banda de aluminio galvanizado, de anchura hasta 2,070 mm, se recubre con una laca o película plástica y se rebobina, y luego se procesa mediante procesadores para, por ejemplo, dar elementos emparedado. El proceso de recubrimiento en espiral es conocido por el experto en la técnica y se describe a modo de ejemplo en Kittel - Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen [Libro de texto de lacas y revestimientos], volumen 6 "Anwendung von Lacken und sonstigen Beschichtungen" [Uso de lacas y otros revestimientos], 2ª edición, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 2008. Los recubrimientos orgánicos aplicados a la tira de metal se pueden haber aplicado en una o más capas con hasta 6 capas en el lado superior. En general, hay una o dos capas orgánicas aplicadas en el lado inferior que entran en contacto con la capa de espuma rígida de poliuretano durante el procesamiento posterior.

45 Los ejemplos de la estructura de los recubrimientos orgánicos pueden usar resinas basadas en epoxis, poliésteres, poliuretanos, acrilatos, poli(cloruro de vinilo) (con plastificantes o ésteres) y poli(fluoruro de vinilideno). Los agentes reticulantes típicos se basan en resinas amínicas y/o isocianatos. Otros constituyentes en los recubrimientos orgánicos son pigmentos, catalizadores y aditivos.

#### La capa compacta de poliuretano

50 Una capa compacta de poliuretano es una capa de polímero cuya densidad es de 400 a 1.200  $\text{kg/m}^3$ , preferiblemente de 500 a 1.000  $\text{kg/m}^3$ , particular y preferiblemente de 600 a 950  $\text{kg/m}^3$ .

Usualmente se produce por reacción de di y/o poliisocianatos orgánicos a) con compuestos b) que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, preferiblemente polioles. La expresión "sistema reactivo compacto de poliuretano" se usa más adelante para la mezcla de los componentes que aún no se ha reticulado.

- 5 La relación de reacción se selecciona preferiblemente de tal manera que la relación del número de grupos isocianato con respecto al número de átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos en la mezcla de reacción es de 0,8 a 1,8:1, preferiblemente de 1 a 1,6:1.

Los di y poliisocianatos orgánicos a) que se pueden usar son isocianatos polivalentes alifáticos, cicloalifáticos y preferiblemente aromáticos. Ejemplos específicos que pueden mencionarse son tolueno 2,4- y 2,6-diisocianato (TDI) y las mezclas de isómeros correspondientes, difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianato (MDI) y las correspondientes mezclas de isómeros y mezclas compuestas de difenilmetano 4,4'- y 2,4'-diisocianatos y otros ejemplos específicos son polifenil-polimetilén-poliisocianatos, mezclas compuestas de difenilmetano 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diisocianatos y de polifenil-polimetilén-poliisocianatos (MDI bruto) y mezclas compuestas de MDI crudo y tolueno-diisocianatos. Los di y poliisocianatos orgánicos pueden usarse individualmente o en forma de una mezcla.

15 También se usan a menudo los materiales conocidos como isocianatos polivalentes modificados, es decir, productos que se obtienen por reacción química de di- y/o poliisocianatos orgánicos. Ejemplos que pueden mencionarse son di- y/o poliisocianatos que contienen grupos uretdiona, carbamato, carbodiimida, alofanato, isocianurato y/o uretano. Los di y poliisocianatos orgánicos modificados pueden mezclarse opcionalmente entre sí o con di y poliisocianatos orgánicos no modificados, por ej., difenilmetano 2,4'- o 4,4'-diisocianato, MDI bruto o tolueno 2,4- y/o 2,6-diisocianato.

20 También es posible usar productos de reacción de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, denominados prepolímeros, y mezclas de éstos con otros di y poliisocianatos.

Un poliisocianato orgánico que ha demostrado ser especialmente exitoso es MDI bruto con un contenido de NCO de 29 a 33% en peso y con una viscosidad a 25°C en el intervalo de 100 a 2.000 mPa.s, particularmente en el intervalo de 100 a 800 mPa.s.

25 Los compuestos b) utilizados, que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, generalmente son aquellos que tienen al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos OH, SH, NH, NH<sub>2</sub> y CH-ácidos en la molécula, particularmente poliéter-polioles y poliéster-polioles.

Los poliéster-polioles se producen principalmente a través de la condensación de alcoholes polifuncionales, preferiblemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono, p. ej., etilenglicol, dietilenglicol, butanodiol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, con ácidos carboxílicos polifuncionales que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, p. ej., ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y preferiblemente ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, los isómeros de los ácidos naftalenodicarboxílicos o los anhídridos de los ácidos .

Otros materiales de partida que también se pueden usar durante la producción de los poliéster-polioles son sustancias hidrófobas. Las sustancias hidrófobas son sustancias insolubles en agua que comprenden un radical orgánico no polar y también tienen al menos un grupo reactivo disponible seleccionado de hidroxilo, ácido carboxílico, éster carboxílico o una mezcla de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos es preferiblemente de 130 a 1.000 g/mol. Ejemplos de materiales que pueden usarse son ácidos grasos, como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, y también grasas y aceites, tales como aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o aceites de resinas de la madera (en inglés "tall oil"). Si los poliéster-polioles comprenden sustancias hidrófobas, la proporción de las sustancias hidrófobas, con respecto al contenido total de monómeros del poliéster-poliol, es preferiblemente de 1 a 30% en moles, particular y preferiblemente de 4 a 15% en moles.

La funcionalidad de los poliéster-polioles usados es principalmente de 1,5 a 4, siendo su índice de OH de 50 a 400 mg de KOH/g, preferiblemente de 150 a 300 mg de KOH/g.

Los poliéter-polioles se producen mediante procesos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de óxidos de alquileo con adición de al menos una molécula iniciadora en presencia de catalizadores, tales como hidróxidos alcalinos.

Los óxidos de alquileo usados son principalmente óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente 1,2-óxido de propileno puro.

Las moléculas de partida que se usan en particular son compuestos que tienen al menos 2, preferiblemente de 2 a 4, grupos hidroxilo, o que tienen al menos dos grupos amino primarios, en la molécula.

Las moléculas iniciadoras preferidas usadas que tienen al menos 2, preferiblemente de 2 a 8, grupos hidroxilo en la molécula son propilenglicol, dipropilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, compuestos tipo azúcares, tales como glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes y resoles, tales como condensados oligoméricos

compuestos de fenol y formaldehído, y condensados de Mannich compuestos de fenoles y formaldehído y dialcanolaminas, y también melamina.

5 Las moléculas iniciadoras preferidas que tienen al menos dos grupos amino primarios en la molécula son di- y/o poliaminas aromáticas, tales como fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina, y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, y también di- y poliaminas alifáticas, tales como etilendiamina.

La funcionalidad de los poliéter-poliol es de 2 a 4, preferiblemente de 2 a 3, siendo sus índices de hidroxilo preferiblemente de 30 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g y en particular de 150 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

10 Entre los compuestos b) que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato están también los agentes reticulantes y extensores de cadena que se usan opcionalmente de forma concomitante. La adición de agentes extensores de cadena difuncionales o de reticulación de funcionalidad tres y superiores o, además, de mezclas de los mismos, puede resultar ventajosa para la modificación de las propiedades mecánicas. Los agentes extensores de cadena y/o de reticulación preferidos usados son alcanolaminas y dioles y/o trioles, en particular dioles y/o trioles cuyos pesos moleculares están por debajo de 400, preferiblemente de 60 a 300.

15 La cantidad utilizada ventajosamente de extensores de cadena, agentes de reticulación, o una mezcla de los mismos es de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 2 a 10% en peso, basada en el componente b), preferiblemente el componente poliol.

Se puede encontrar más información sobre los poliéter-poliol y poliéster-poliol utilizados y también su producción a modo de ejemplo en *Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos], volumen 7 "Polyurethane" [Poliuretanos] editado por Gunter Oertel, CarlHanser-Verlag Munich, 3ª edición, 1993

20 La capa compacta de poliuretano se produce usualmente en presencia de catalizadores y también, si es necesario, de compuestos auxiliares y/o aditivos adicionales que se conocen comúnmente en la química de los poliuretanos y se describen en el documento DE-A-101 24333, que se incorpora expresamente a la presente memoria a modo de referencia. Los compuestos auxiliares y/o aditivos que se pueden usar son las sustancias conocidas per se para este fin, por ejemplo, tensioactivos, cargas, pigmentos, colorantes, retardantes de la llama, estabilizadores de hidrólisis, agentes antiestáticos y agentes fungistáticos y bacteriostáticos. Más detalles sobre los materiales de partida  
25 utilizados para la realización del procedimiento de la invención, y catalizadores y también compuestos auxiliares y/o aditivos se encuentran a modo de ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, volumen 7, " Polyurethane " [Poliuretanos] Carl-Hanser-Verlag Munich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

30 Los catalizadores que pueden usarse son cualquiera de los compuestos que aceleran la reacción isocianato-agua o la reacción isocianato-poliol. Estos comprenden catalizadores basados en aminas y catalizadores basados en compuestos organometálicos.

Ejemplos de catalizadores que se pueden usar y que se basan en compuestos organometálicos son compuestos de organoestaño, tales como sales estannosas de ácidos carboxílicos orgánicos, por ej. acetato de estaño, octoato estannoso, etilhexoato estannoso y laurato estannoso, y las sales de dialquil-estaño (IV) de ácidos carboxílicos orgánicos, tales como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño y diacetato de dioctilestaño, y también carboxilatos de bismuto, tales como el neodecanoato de bismuto (III), 2-etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto, o sales de metales alcalinos de ácidos carboxílicos, por ej., acetato de potasio o formiato de potasio.

40 El catalizador usado es preferiblemente una mezcla que comprende al menos una amina terciaria. Estas aminas terciarias son habitualmente compuestos que también pueden soportar grupos reactivos con los grupos isocianato, p. ej., grupos OH, NH o NH<sub>2</sub>. Algunos de los catalizadores utilizados con más frecuencia son bis(2-dimetilaminoetilo) éter, N,N,N,N,N-pentametildietilentriamina, N,N,N-trietilaminoetoxietanol, dimetilciclohexilamina, dimetil bencil amina, trietilamina, trietilendiamina, pentametildipropilentriamina, dimetiletanolamina, N-metilimidazol, N-etilimidazol, tetrametilhexametilendiamina, tris-(dimetilaminopropil)hexahidrotiazina, dimetilaminopropilamina, N-etilmorfolina,  
45 diazabicycloundeceno y diazabicyclononeno.

Ejemplos de retardantes de llama adecuados son éteres bromados (Ixlol B 251), alcoholes bromados, tales como alcohol dibromoneopentílico, alcohol tribromoneopentílico y PHT-4-diol. Se da preferencia al uso de retardadores de llama libres de bromo, tales como fosfatos clorados, p. ej., fosfato de tris(2-cloroetilo), fosfato de tris(2-cloroisopropilo) (TCPP), fosfato de tris(1,3-dicloroisopropilo) y difosfato de tetrakis(2-cloroetil)etileno, o mezclas de los mismos.

50 Además de los fosfatos sustituidos con halógeno anteriormente mencionados, también es posible usar retardadores de la llama inorgánicos, tales como fósforo rojo, preparaciones que contienen fósforo rojo, grafito expandible (grafito exfoliado), óxido de aluminio hidratado, trióxido de antimonio, óxido de arsénico, polifosfato de amonio y sulfato cálcico, o derivados del ácido cianúrico, tales como melamina, o mezclas compuestas de al menos dos retardadores de la llama, por ejemplo polifosfatos amónicos y melamina, así como también, opcionalmente, almidón.

55 Otros retardantes de llama líquidos libres de halógenos que se pueden utilizar son el etanofosfonato de dietilo (DEEP), el fosfato de trietilo (TEP), el propanofosfonato de dimetilo (DMPP), el fosfato de difenilo y cresilo (DPK) y

otros.

Para los fines de la presente invención, la cantidad preferida utilizada de los retardantes de la llama, basada en el peso total de los componentes del sistema compacto de poliuretano, es de 0 a 25%.

5 Las cantidades reaccionadas entre sí de los di- y poliisocianatos y los compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con los isocianatos, son tales que el índice de isocianato está en el intervalo de 90 a 700, preferiblemente en el intervalo de 100 a 140.

10 La capa de poliuretano compacta se produce sin adición de agentes de soplado. Sin embargo, los polioles utilizados pueden contener agua residual, que actúa como agente de soplado. La proporción de agua residual en los polioles utilizados es preferiblemente < 1% en peso, preferiblemente < 0,5% en peso, particularmente < 0,2% en peso. La proporción de agua puede reducirse aquí mediante el "secado" de los polioles utilizando aditivos absorbentes de agua, tales como tamices moleculares (aditivos que tienen acción física) u oxazolidinas (aditivos que tienen acción química).

De acuerdo con otra realización, se añade un antiespumante o aditivos absorbentes de agua al sistema reactivo compacto de poliuretano.

### 15 **Las microcápsulas**

20 Las microcápsulas contenidas de acuerdo con la invención en la capa compacta de poliuretano comprenden un núcleo de la cápsula compuesto de material acumulador de calor latente y una pared de la cápsula compuesta de polímero. El núcleo de la cápsula está compuesto principalmente por más que 95% en peso de material acumulador de calor latente. En la presente memoria, el núcleo de la cápsula puede ser sólido o líquido, en función de la temperatura.

El proceso de producción generalmente requiere que se incorpore concomitantemente un coloide protector en la pared de la cápsula, por lo tanto, también es un constituyente de la pared de la cápsula. En general, es en particular la superficie del polímero que tiene el coloide protector. Hasta un 10% en peso del material, basado en el peso total de las microcápsulas, puede ser coloide protector.

25 El tamaño promedio de las cápsulas (promedio Z a partir de la dispersión de la luz) es de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ . La relación en peso del núcleo de la cápsula a la pared de la cápsula es generalmente de 50:50 a 95:5. Se prefiere una relación núcleo/pared de 70:30 a 93:7.

30 Los materiales acumuladores de calor latente se definen como sustancias que tienen una transición de fase dentro del intervalo de temperatura dentro del cual se pretende la transferencia de calor, y por lo tanto en la bibliografía también se denominan a menudo PCM (material de cambio de fase). Son preferiblemente sustancias lipófilas orgánicas que tienen su transición de fase sólido/líquido dentro del intervalo de temperatura de -20 a 120°C.

Ejemplos que se pueden mencionar son:

- 35 – Compuestos hidrocarbonados alifáticos, tales como hidrocarburos saturados o insaturados de  $\text{C}_{10}$ - $\text{C}_{40}$  que son ramificados o preferiblemente lineales, por ej., 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 y también hidrocarburos cíclicos, por ej., ciclohexano, ciclooctano, ciclodecano;
- 40 – Compuestos hidrocarbonados aromáticos, tales como benceno, naftaleno, bifenilo, o- o m-terfenilo, hidrocarburos aromáticos sustituidos con alquilo de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{40}$ , por ej., dodecilbenceno, tetradecilbenceno, hexadecilbenceno, hexilnaftaleno o decilnaftaleno;
- Ácidos grasos saturados o insaturados de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ , tales como ácido láurico, esteárico, oleico o behénico, preferiblemente mezclas eutécticas compuestas de ácido decanoico con, por ejemplo, ácido mirístico, palmítico o láurico;
- 45 – Alcoholes grasos, tales como lauril, estearil, oleil, miristil o cetil alcohol, mezclas, tales como alcohol graso de coco, y lo que se conoce como oxoalcoholes, obtenidos por hidroformilación de  $\alpha$ -olefinas y otras reacciones;
- Aminas grasas de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{30}$ , tales como decilamina, dodecilamina, tetradecilamina, or hexadecilamina;
- Ésteres, tales como ésteres alquílicos de  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{10}$  de ácidos grasos, por ej., palmitato de propilo, estearato de metilo o palmitato de metilo, o bien, preferiblemente, sus mezclas eutécticas, o cinamato de metilo;
- 50 – Ceras naturales y sintéticas, tales como ceras montana ácida, ceras montana éster, cera de carnauba, cera de polietileno, ceras oxidadas, cera de poli(vinil éter), cera de etileno y acetato de vinilo, o ceras duras del proceso de Fischer-Tropsch;

- Hidrocarburos halogenados, tales como cloroparafina, bromooctadecano, bromopentadecano, bromonadecano, bromoeicosano, bromodocosano.

5 Las mezclas de dichas sustancias también son adecuadas, en tanto y cuanto que no haya un descenso del punto de fusión fuera del intervalo deseado, y en tanto y cuanto que el calor de fusión de la mezcla no sea demasiado pequeño para una aplicación útil.

A modo de ejemplo, es ventajoso usar n-alcanos puros, n-alcanos con una pureza superior al 80%, o las mezclas de alcanos producidas como destilados industriales y comercialmente disponibles como tales.

10 También puede ser ventajoso que se añadan a esas sustancias compuestos solubles en las sustancias lipófilas con el fin de inhibir el retraso de la cristalización que a veces se produce en el caso de sustancias no polares. Es ventajoso, como se describe en el documento US-A 5456852, usar compuestos cuyo punto de fusión sea superior en un valor de 20 a 120 K que el de la sustancia central real. Los compuestos adecuados son las sustancias mencionadas anteriormente como sustancias lipófilas en forma de ácidos grasos, alcoholes grasos, amidas grasas, y también compuestos de hidrocarburos alifáticos. Las cantidades añadidas de éstos, basadas en el núcleo de la cápsula, son de 0,1 a 10% en peso.

15 Los materiales acumuladores de calor latente se seleccionan de acuerdo con el intervalo de temperatura en el que se desean los acumuladores de calor. A modo de ejemplo, para los acumuladores de calor en materiales de construcción en condiciones climáticas moderadas, es preferible utilizar materiales acumuladores de calor latente cuya transición de fase sólido/líquido se encuentre dentro del intervalo de temperatura de 0 a 60°C. Por lo tanto, las sustancias individuales o mezclas con temperaturas de transición de 15 a 30°C son generalmente seleccionadas para aplicaciones de interiores.

20 Los materiales acumuladores de calor latente preferidos son hidrocarburos alifáticos y se da particular preferencia a los materiales enumerados anteriormente a modo de ejemplo. Se da preferencia particular a hidrocarburos alifáticos que tienen de 14 a 20 átomos de carbono y también a mezclas de éstos.

25 El polímero usado para la pared de la cápsula puede ser, en principio, cualquiera de los materiales conocidos para las microcápsulas para copiar papeles. A modo de ejemplo, es posible encapsular los materiales acumuladores de calor latente en gelatina con otros polímeros según los procedimientos descritos en los documentos GB-A 870476, US 2.800.457, US 3.041.289.

30 Los materiales de la pared que son preferidos porque son muy resistentes al envejecimiento son los polímeros termoestables. Los materiales de la pared termoestables en la presente memoria son aquellos que tienen un alto grado de reticulación y por lo tanto no se ablandan, sino que en su lugar se descomponen a altas temperaturas. Ejemplos de materiales de pared termoestables adecuados son resinas de formaldehído muy reticuladas, poliureas muy reticuladas y poliuretanos muy reticulados y polímeros de metacrilato muy reticulados y también polímeros de metacrilato no reticulados.

Las resinas de formaldehído son productos de la reacción de formaldehído con:

- 35
- Triazinas, tales como melamina
  - Carbamidas, tales como urea
  - Fenoles, tales como fenol, m-cresol y resorcinol
  - Amino y amido compuestos, tales como anilina, p-toluensulfonamida, etileno-urea y guanidina, o mezclas de éstos.

40 Las resinas de formaldehído preferidas que sirven como material de la pared de la cápsula son resinas de urea-formaldehído, resinas de urea-resorcinol-formaldehído, resinas de urea-melamina y resinas de melamina-formaldehído. También se da preferencia a éteres de alquilo de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, en particular metilo, de estas resinas de formaldehído, y también a mezclas con estas resinas de formaldehído. Se da preferencia particular a las resinas de melamina-formaldehído y/o a sus éteres de metilo.

45 En los procesos conocidos de la copia de papeles, las resinas se usan en forma de prepolímeros. El prepolímero permanece soluble en la fase acuosa y migra en el transcurso de la policondensación al límite de fase y encierra las gotitas de aceite. Los procesos para la microencapsulación con resinas de formaldehído son bien conocidos y se describen a modo de ejemplo en los documentos EP-A-562344 y EP-A-974394.

50 Las paredes de las cápsulas compuestas de poliureas y de poliuretanos también se conocen por los papeles para copiar. Las paredes de la cápsula se producen por reacción de reaccionantes que llevan grupos NH<sub>2</sub> u OH con di- y/o poliisocianatos. Ejemplos de isocianatos adecuados son etileno diisocianato, tetrametileno 1,4-diisocianato, hexametileno 1,6-diisocianato y tolueno 2,4- y 2,6-diisocianato. También se puede hacer mención de poliisocianatos, tales como derivados que tienen una estructura de biuret, poliuretoniminas e isocianuratos. Los reaccionantes que

pueden usarse son: hidrazina, guanidina y sus sales, hidroxilamina, di- y poliaminas y aminoalcoholes. Estos procesos de poliadición interfacial se describen a modo de ejemplo en los documentos US 4.021.595, EP-A 0392876 y EP-A 0535384.

Se da preferencia a microcápsulas cuya pared de cápsula es un polímero de metacrilato reticulado o no reticulado.

- 5 Los polímeros de la pared de la cápsula generalmente contienen al menos 30% en peso, preferiblemente al menos 40% en peso, particular y preferiblemente al menos 50% en peso, particularmente al menos 60% en peso y muy particular y preferiblemente al menos 70% en peso, o además hasta 100% en peso, preferiblemente a lo sumo 90% en peso, particularmente a lo sumo 85% en peso y muy particular y preferiblemente a lo sumo 80% en peso, de al menos un monómero del grupo que comprende ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> del ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico (monómeros I), incorporados por polimerización, basado en el peso total de los monómeros.

- 15 Los polímeros de la pared de la cápsula además contienen preferiblemente al menos 10% en peso, preferiblemente al menos 15% en peso, con preferencia al menos 20% en peso, y generalmente también a lo sumo 70% en peso, con preferencia como máximo 60% por peso y particular y preferiblemente como máximo 50% en peso, de uno o más monómeros bi- o polifuncionales que no tienen ninguna, o poca, solubilidad en agua (monómeros II), incorporados por polimerización, basado en el peso total de los monómeros.

Además, los polímeros pueden contener hasta 40% en peso, preferiblemente hasta 30% en peso, particularmente hasta 20% en peso, de otros monómeros III incorporados por polimerización. La pared de la cápsula está preferiblemente compuesta sólo de monómeros de los grupos I y II.

- 20 La pared de la cápsula de las microcápsulas está compuesta de:

De 30 a 100% en peso de uno o más monómeros (monómeros I) del grupo que comprende ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,

De 0 a 70% en peso de uno o más monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II) que tienen poca o ninguna solubilidad en agua y

- 25 De 0 a 40% en peso de uno o más de otros monómeros (monómeros III),

basados en cada caso en el peso total de los monómeros.

- 30 Los monómeros I adecuados son ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico y/o metacrílico, y también los ácidos carboxílicos insaturados de C<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>, tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y también ácido maleico. Los acrilatos de isopropilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo y los metacrilatos correspondientes son monómeros I adecuados, así como, particularmente preferidos, los acrilatos de metilo, etilo, n-propilo y n-butilo y los correspondientes metacrilatos. Generalmente se prefieren los metacrilatos y el ácido metacrílico.

Según una realización preferida, las paredes de las microcápsulas contienen de 25% en peso a 75% en peso de ácido maleico, ácido metacrílico y/o ácido acrílico, particularmente ácido metacrílico, basado en la cantidad total de los monómeros I, incorporados por polimerización.

- 35 Los monómeros II adecuados son monómeros bi- o polifuncionales que tienen ninguna, o poca, solubilidad en agua, pero tienen buena a limitada solubilidad en la sustancia lipófila. Poca solubilidad significa una solubilidad menor que 60 g/L a 20°C. Los monómeros bi o polifuncionales son compuestos que tienen al menos dos dobles enlaces etilénicos no conjugados. Principalmente se usan monómeros de divinilo y polivinilo. Provocan reticulación de la pared de la cápsula durante el proceso de polimerización. Es posible incorporar mediante polimerización uno o más monómeros de divinilo, así como uno o más monómeros de polivinilo, así como monómeros de divinilo, en una mezcla con monómeros de polivinilo.

- 45 De acuerdo con una realización preferida, como monómero II se usa una mezcla compuesta de monómeros de divinilo y polivinilo, donde la proporción de monómeros de polivinilo es de 2 a 90% en peso, basado en la suma de monómeros de divinilo y polivinilo. Es preferible que la proporción de los monómeros de polivinilo sea de 5 a 80% en peso, con preferencia de 10 a 60% en peso, basada en la suma de monómeros de divinilo y polivinilo.

- 50 El divinilbenceno y el divinilciclohexano son monómeros de divinilo adecuados. Los monómeros de divinilo preferidos son los diésteres de dioles con ácido acrílico o ácido metacrílico y también los éteres de dialilo y divinilo de dichos dioles. Ejemplos que pueden mencionarse son diacrilato de etanodiol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butileno-1,3-glicol, metacrilamida de metalilo, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se da preferencia particular al diacrilato de propanodiol, diacrilato de butanodiol, diacrilato de pentanodiol y diacrilato de hexanodiol, y los metacrilatos correspondientes.

Los monómeros de polivinilo preferidos son los poliésteres de polioles con ácido acrílico y/o ácido metacrílico y también los éteres de polialilo y polivinilo de dichos polioles, trivinilbenceno y trivinilciclohexano. Se da preferencia particular al triacrilato y metacrilato de trimetilolpropano, pentaeritritol trialil éter, pentaeritritol tetraalil éter, triacrilato

de pentaeritritol y tetraacrilato de pentaeritritol, y también a mezclas industriales de éstos.

Se da preferencia a las combinaciones compuestas de monómeros de divinilo y polivinilo, por ejemplo, de diacrilato de butanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de hexanodiol y tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de butanodiol y triacrilato de trimetilolpropano, y también diacrilato de hexanodiol y triacrilato de trimetilolpropano.

- 5 Los monómeros III que se pueden usar son otros monómeros que difieren de los monómeros I y II, siendo ejemplos acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilpiridina y estireno o  $\alpha$ -metilestireno. Se da preferencia particular al ácido itacónico, ácido vinilfosfónico, anhídrido maleico, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, ácido acrilamido-2-metilpropano sulfónico, metacrilonitrilo, acrilonitrilo, metacrilamida, N-vinilpirrolidona, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, metacrilato de dimetilaminoetilo y metacrilato de dietilaminoetilo.
- 10 El proceso de producción de las microcápsulas es lo que se conoce como polimerización in situ. El principio de la formación de microcápsulas se basa en la producción de una emulsión estable de aceite en agua a partir de los monómeros, un iniciador de radicales libres, el coloide protector y la sustancia lipófila a encapsular. La polimerización de los monómeros se inicia a continuación mediante calentamiento y se controla opcionalmente mediante un aumento adicional de la temperatura, formando los polímeros resultantes la pared de la cápsula que encierra la sustancia lipófila. Este principio general se describe a modo de ejemplo en el documento DE-A-10139171, cuyo contenido se incorpora expresamente en la presente memoria como referencia.
- 15

La emulsión resultante se estabiliza con la ayuda de un coloide protector

- 20 Los coloides protectores orgánicos son preferiblemente polímeros solubles en agua, que disminuyen la tensión superficial del agua de 73 mN/m a como máximo de 45 a 70 mN/m y aseguran así la formación de paredes cerradas de la cápsula y también microcápsulas con tamaños preferidos en el intervalo de 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 0,5 a 30  $\mu\text{m}$ , particularmente de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ .

- 25 Ejemplos de coloides protectores orgánicos neutros son derivados de celulosa, tales como hidroxietilcelulosa, metilhidroxietilcelulosa, metilcelulosa y carboximetilcelulosa, polivinilpirrolidona, copolímeros de vinilpirrolidona, gelatina, goma arábica, xantano, caseína, polietilenglicoles, poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, y también metilhidroxipropilcelulosa. Los coloides protectores orgánicos neutros preferidos son poli(alcohol vinílico) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados, y también metilhidroxipropilcelulosa. Estos coloides protectores se describen en el documento WO 2008/046839, cuyo contenido se incorpora expresamente en la presente memoria como referencia.

- 30 Los coloides protectores orgánicos aniónicos son alginato de sodio, poli(ácido metacrílico) y sus copolímeros, poli(ácido acrílico) y sus copolímeros, los copolímeros de acrilato de sulfoetilo y metacrilato de sulfoetilo, acrilato de sulfopropilo y metacrilato de sulfopropilo, N-(sulfoetil)maleimida, ácidos 2-acrilamido-2-alquilsulfónicos, ácido estirenosulfónico y también ácido vinilsulfónico. Los coloides protectores orgánicos aniónicos preferidos son condensados de ácido naftalenosulfónico y ácido naftalenosulfónico-formaldehído y también, especialmente, poli(ácidos acrílicos) y condensados de ácido fenolsulfónico-formaldehído.

- 35 Los coloides protectores inorgánicos que se pueden mencionar son los conocidos como sistemas Pickering, que pueden proporcionar estabilización a través de partículas sólidas muy finas y son insolubles, pero dispersables en agua, o insolubles e indiscernibles en agua, pero humectables por la sustancia lipófila. El método y su uso se describen en el documento EP-A-1029018 y también en el documento EP-A-1321182, cuyos contenidos se incorporan expresamente en la presente memoria como referencia.

- 40 En la presente memoria, un sistema Pickering puede estar compuesto de partículas sólidas solas o también de compuestos auxiliares que mejoran la dispersabilidad de las partículas en agua o la humectabilidad de las partículas por la fase lipófila.

- 45 Las partículas inorgánicas sólidas pueden ser sales metálicas, tales como sales, óxidos e hidróxidos de calcio, magnesio, hierro, zinc, níquel, titanio, aluminio, silicio, bario y manganeso. Se pueden mencionar hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, óxido de magnesio, oxalato de calcio, carbonato de calcio, carbonato de bario, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio y sulfuro de zinc. También se pueden mencionar silicatos, bentonita, hidroxiapatita e hidrotalcitas. Se da preferencia particular a las sílices de grano fino, pirofosfato de magnesio y fosfato tricálcico.

- 50 Los sistemas Pickering pueden añadirse primero a la fase acuosa, así como a la emulsión agitada de aceite en agua. Algunas partículas sólidas finas se preparan mediante precipitación, como se describe en el documento EP-A-1029018 y también en el documento EP-A-1321182.

- 55 Las sílices de grano fino pueden tomar la forma de partículas finas y sólidas cuando se dispersan en agua. Sin embargo, también es posible usar lo que se conoce como dispersiones coloidales de sílice en agua. Estas dispersiones coloidales son mezclas acuosas alcalinas de sílice. En el intervalo de pH alcalino, las partículas son partículas hinchadas estables en agua. Para el uso de estas dispersiones como sistema Pickering, es ventajoso usar un ácido para ajustar el pH de la emulsión de aceite en agua de 2 a 7.

Las cantidades generalmente usadas de los coloides protectores son de 0,1 a 15% en peso, preferiblemente de 0,5 a 10% en peso, basadas en la fase acuosa. Las cantidades preferidas seleccionadas aquí para coloides protectores inorgánicos son de 0,5 a 15% en peso, basado en la fase acuosa. Las cantidades preferiblemente utilizadas de los coloides protectores orgánicos son de 0,1 a 10% en peso, basadas en la fase acuosa de la emulsión.

- 5 De acuerdo con una realización, se da preferencia a coloides protectores inorgánicos y también a sus mezclas con coloides protectores orgánicos.

De acuerdo con otra realización, se da preferencia a coloides protectores orgánicos neutros.

Se da preferencia a los coloides protectores que portan grupos OH, siendo ejemplos los poli(alcoholes vinílicos) y poli(acetatos de vinilo) parcialmente hidrolizados.

- 10 Por otra parte, es posible añadir tensioactivos para la co-estabilización, dando preferencia a tensioactivos no iónicos. Los tensioactivos adecuados se pueden encontrar en el *Handbook of Industrial Surfactants*, cuyo contenido se incorpora expresamente en la presente memoria como referencia. Se puede usar una cantidad de 0,01 a 10% en peso de los tensioactivos, basada en la fase acuosa de la emulsión.

- 15 La producción de las microcápsulas preferidas basadas en polimetacrilato, y también los compuestos auxiliares adecuados para este fin, tales como iniciadores de radicales libres y opcionalmente reguladores, se conocen y describen a modo de ejemplo en los documentos EP-A-1029018, DE 10163162 y el documento WO 2008/071649, cuya descripción se incorpora expresamente en la presente memoria a modo de referencia. Por lo tanto, los peroxo y azocompuestos mencionados en este documento como iniciadores de radicales libres para la reacción de polimerización por radicales libres se utilizan de forma especialmente ventajosa en cantidades de 0,2 a 5% en peso, basadas en el peso de los monómeros.

Es posible tratar las microcápsulas con un polielectrólito y esto a veces puede proporcionar una mejora adicional en la impermeabilidad de las cápsulas. Los documentos WO 2008/006762 y WO 2008/046839 describen procedimientos para su producción y también polielectrólitos adecuados, y se incorporan expresamente en la presente memoria a modo de referencia.

## 25 **La capa de espuma rígida de poliuretano**

Las espumas rígidas usadas para elementos compuestos, compuestos de espuma rígida de poliuretano se conocen desde hace mucho tiempo y se describen ampliamente en la bibliografía. Cuando el término sistema reactivo de espuma rígida se usa a continuación, significa la mezcla de los componentes de partida.

- 30 La espuma rígida de poliuretano es una capa de polímero cuya densidad promedio es de 20 a 150, preferiblemente de 25 a 100, particular y preferiblemente de 30 a 70 kg/m<sup>3</sup>.

- 35 Para los fines de la invención, la espuma rígida de poliuretano es preferiblemente una espuma según la norma DIN 7726, lo que significa que la tensión de compresión de la espuma al 10% de compresión o la resistencia a la compresión de acuerdo con la norma DIN 53 421/DIN EN ISO 604 es mayor o igual que 80 kPa, preferiblemente mayor o igual que 150 kPa. La espuma rígida de poliuretano tiene por otra parte un factor de celda cerrada superior al 85%, preferiblemente superior al 90%, de acuerdo con la norma DIN ISO 4590.

- 40 Para los fines de la presente invención, el índice de isocianato es la relación estequiométrica de grupos isocianato a grupos reactivos con los grupos isocianato, multiplicada por 100. Los grupos reactivos con los grupos isocianato son en la presente memoria cualquiera de los grupos que están comprendidos en la mezcla de reacción y son reactivos con los grupos isocianato, que incluyen los agentes de expansión químicos, pero sin incluir el propio grupo isocianato. Las cantidades reaccionadas entre sí de los isocianatos y los compuestos que tienen átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianatos son tales que el índice de isocianato está en el intervalo de 100 a 700, preferiblemente de 115 a 180. En otra realización preferida, se usa un índice de isocianato de 180 a 700, en particular de 200 a 500. En tales casos, se usa entonces la expresión "espumas de poliuretano modificado con poliisocianurato" o "espumas de poliisocianurato".

- 45 Los materiales se producen habitualmente por reacción de di- y/o poliisocianatos orgánicos a) con compuestos b), preferiblemente polioles, donde estos compuestos tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato.

- 50 Los di y poliisocianatos orgánicos a) que pueden usarse son los isocianatos polivalentes preferiblemente aromáticos mencionados anteriormente y también los isocianatos polivalentes modificados. Junto a estos, también es posible usar productos de reacción de isocianatos polivalentes con polioles polivalentes, que se conocen como prepolímeros, así como mezclas de éstos con otros di y poliisocianatos.

Un poliisocianato orgánico que ha demostrado ser particularmente exitoso es MDI bruto con un contenido de NCO de 29 a 33% en peso y una viscosidad a 25°C en el intervalo de 100 a 2.000 mPa.s, en particular en el intervalo de 100 a 800 mPa.s.

Los compuestos b) que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato que se usan son generalmente los que portan al menos dos grupos reactivos seleccionados de grupos OH, SH, NH, NH<sub>2</sub> y CH-ácidos en la molécula, particularmente poliéter-poliol y/o los poliéster-poliol mencionados anteriormente que tienen índices de OH en el intervalo de 50 a 800 mg de KOH/g.

- 5 La funcionalidad de los poliéster-poliol utilizados es principalmente de 1,5 a 4, siendo su índice de OH de 50 a 400 mg de KOH/g, preferiblemente de 150 a 300 mg de KOH/g.

Los poliéter-poliol se producen por procedimientos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica de óxidos de alqueno en presencia de catalizadores, tales como hidróxidos de metal alcalino.

- 10 Los óxidos de alqueno usados son en su mayoría óxido de etileno y/u óxido de propileno, preferiblemente propileno 1,2-óxido puro.

Las moléculas de partida que se usan en particular son compuestos que tienen al menos 2, preferiblemente de 3 a 8, grupos hidroxilo o que tienen al menos dos grupos amino primarios en la molécula.

- 15 Las moléculas iniciadoras preferidas usadas que tienen al menos 2, preferiblemente de 2 a 8, grupos hidroxilo en la molécula son trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, compuestos tipo azúcares, tales como glucosa, sorbitol, manitol y sacarosa, fenoles polivalentes, resoles, tales como condensados oligómeros compuestos de fenol y formaldehído, y condensados de Mannich compuestos de fenoles, formaldehído y dialcanolaminas, y también melamina.

- 20 Las moléculas iniciadoras preferidas usadas que tienen al menos dos grupos amino primarios en la molécula son di- y/o poliaminas aromáticas, tales como fenilendiaminas, 2,3-, 2,4-, 3,4- y 2,6-tolilendiamina y 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diaminodifenilmetano, y también di- y poliaminas alifáticas, tales como etilendiamina.

La funcionalidad de los poliéter-poliol es preferiblemente de 2 a 8, siendo sus índices de hidroxilo preferiblemente de 50 mg de KOH/g a 800 mg de KOH/g y, en particular, de 150 mg de KOH/g a 570 mg de KOH/g.

- 25 Entre los compuestos b) que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato están también los agentes reticulantes y los extensores de cadena que se usan opcionalmente de forma concomitante. La adición de extensores de cadena difuncionales, o de agentes de reticulación de funcionalidad tres y superior o, si no, mezclas de los mismos, puede resultar ventajosa para la modificación de las propiedades mecánicas. Los extensores de cadena y/o agentes de reticulación preferidos usados son alcanolaminas y dioles y/o trioles, en particular dioles y/o trioles cuyos pesos moleculares están por debajo de 400, preferiblemente de 60 a 300.

- 30 La cantidad usada ventajosamente de extensores de cadena, agentes de reticulación o una mezcla de los mismos es de 1 a 20% en peso, preferiblemente de 2 a 5% en peso, basada en el componente polioliol b).

A modo de ejemplo, se puede encontrar información adicional sobre los poliéter-poliol y poliéster-poliol utilizados y también sobre su producción en *Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos], volumen 7 "Polyurethane" [Poliuretanos] editado por Gunter Oertel, Carl-Hanser-Verlag Munich, 3ª edición, 1993.

- 35 Las espumas rígidas de poliuretano se producen habitualmente en presencia de agentes de soplado, los catalizadores y estabilizantes de celdas mencionados anteriormente y también, si es necesario, otros compuestos auxiliares y/o aditivos, que son bien conocidos en la química de los poliuretanos y se describen en DE-A-10124333, que se incorpora expresamente en esta memoria a modo de referencia. Los compuestos auxiliares y/o aditivos utilizados son las sustancias conocidas per se para este fin, por ejemplo, tensioactivos, estabilizadores de la espuma, reguladores de celdas, rellenos, pigmentos, colorantes, retardantes de la llama, estabilizadores de hidrólisis, agentes antiestáticos y agentes fungistáticos y bacteriostáticos. Detalles adicionales sobre los materiales de partida, los agentes de soplado y los catalizadores, y también sobre los compuestos auxiliares y/o aditivos utilizados para llevar a cabo el procedimiento de la invención se encuentran a modo de ejemplo en *Kunststoffhandbuch*, 05 volumen 7, "Polyurethane" [Poliuretanos] Carl-Hanser-Verlag Munich, 1ª edición, 1966, 2ª edición, 1983 y 3ª edición, 1993.

- 45 Los agentes de soplado que se pueden usar son los agentes de soplado químicos y/o físicos que son convencionales para la química de los poliuretanos. Los agentes de soplado químicos son compuestos que forman productos gaseosos por reacción con los grupos isocianato, por ejemplo, agua o ácido fórmico. Los agentes de soplado físicos son compuestos que se han emulsionado o disueltos en los materiales de partida para la producción del poliuretano y se vaporizan en las condiciones de formación del poliuretano. Ejemplos de éstos son hidrocarburos, tales como pentano, ciclopentano, isopentano y también mezclas de los isómeros, siendo otros ejemplos los hidrocarburos halogenados y otros compuestos tales como los alcanos perfluorados, por ej., perfluorohexano, fluoroclorocarbonos y éteres, ésteres, cetonas y/o acetales.

- 50 La cantidad usualmente utilizada del componente agente de soplado es de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 2 a 20% en peso, y particularmente de 3 a 12% en peso, basada en el peso total del componente polioliol b), y depende de la densidad deseada de la espuma rígida de poliuretano.

También es posible usar los retardantes de la llama mencionados anteriormente que son convencionales para la química de los poliuretanos.

5 Para las espumas rígidas de poliisocianurato se usan adicionalmente catalizadores y mezclas de catalizadores que catalizan la reacción de trimerización de los grupos NCO entre sí. A modo de ejemplo, se pueden citar las sales metálicas y específicamente las sales de amonio, metal alcalino o metal alcalinotérreo de los ácidos carboxílicos. En la presente memoria es preferible usar las sales de ácidos carboxílicos saturados o insaturados lineales o ramificados, sustituidos o no sustituidos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, siendo ejemplos el ácido fórmico, ácido acético, ácido octanoico, ácido tartárico, ácido cítrico, ácido oleico, ácido esteárico, o ácido ricinoleico, o ácidos carboxílicos aromáticos sustituidos o no sustituidos que tienen de 6 a 20 átomos de carbono, siendo ejemplos el ácido benzoico o el ácido salicílico. Se da preferencia particular al formiato de potasio, acetato de potasio, octoato de potasio (2-etilhexanoato de potasio), formiato de amonio, acetato de amonio y octoato de amonio, en particular formiato de potasio y acetato de potasio.

15 Las espumas rígidas de poliuretano pueden producirse de forma discontinua o continua con la ayuda de aparatos de mezclado conocidos. El componente polioli se puede alimentar de antemano con bombas separadas, catalizadores y/o un agente de soplado. Todos los componentes de la reacción generalmente se mezclan simultáneamente, generalmente en un cabezal de mezcla. Los componentes de partida se mezclan principalmente a una temperatura de 15 a 35°C, preferiblemente de 20 a 30°C.

### El elemento de construcción

20 Los elementos de construcción de la invención tienen preferiblemente estructura A-B-C-A' o A-B-C-B-A. De acuerdo con la invención, las microcápsulas que contienen el material acumulador de calor latente están contenidas en la capa B compacta de poliuretano.

Las microcápsulas se aplican a la capa exterior metálica por medio del sistema reactivo compacto de poliuretano. Esta aplicación puede tener lugar en un paso aislado del proceso, o directamente durante la producción del elemento de construcción similar a una lámina.

25 De acuerdo con la invención, las microcápsulas se dispersan en uno o más de los componentes de partida del sistema reactivo compacto de poliuretano. En la presente memoria las microcápsulas se pueden suspender directamente antes del mezclado de los componentes de partida y la aplicación a una capa externa, o se pueden mantener en inventario en suspensión en uno o más componentes de partida.

30 De acuerdo con una realización preferida, las microcápsulas se dispersan en el compuesto b) que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos con los grupos isocianato, preferiblemente el componente polioli. La viscosidad del componente polioli (sin adición de microcápsulas) es de preferiblemente 100 a 2.000 mPa.s, con preferencia de 150 a 800 mPa.s, a 25°C.

35 En otra realización de la invención, se puede añadir un agente dispersante como auxiliar del componente polioli. A modo de ejemplo de agente dispersante, se pueden citar los agentes dispersantes comercialmente disponibles, tales como la serie BYK-W de aditivos de BYK-Chemie GmbH. Mediante este método, es posible mejorar el comportamiento de flujo del componente que contiene el material acumulador, y del sistema reactivo compacto de poliuretano, lo que facilita el procesamiento.

40 La cantidad de microcápsulas se puede seleccionar libremente y se determina mediante la cantidad deseada de microcápsulas por unidad de área del elemento de construcción en forma de lámina. Esto generalmente se determina mediante el grosor deseado de la capa del sistema reactivo compacto de poliuretano en el elemento de construcción y mediante la viscosidad de procesamiento máxima deseada de los componentes de partida para el sistema reactivo compacto de poliuretano.

Es preferible que se apliquen de 20 a 3.000 g de microcápsulas por m<sup>2</sup> de elemento de construcción en forma de lámina, con preferencia de 100 a 2.000 g, particularmente de 500 a 1.500 g.

45 De acuerdo con una realización preferida, se usan de 5 a 30% en peso de microcápsulas, basado en la mezcla compuesta por sistema reactivo compacto de poliuretano y microcápsulas.

El espesor de la capa compacta de poliuretano es generalmente de 0,1 a 3 cm, preferiblemente de 0,25 a 2,5 cm, particular y preferiblemente de 0,5 a 2 cm, particularmente de 0,5 a 1,5 cm.

50 El elemento de construcción puede producirse por lotes o de forma continua. La mezcla de reacción también puede moldearse en moldes soportes cerrados (por ejemplo, moldes de compresión), usando maquinaria de alimentación de alta o baja presión. Esta tecnología se usa a modo de ejemplo para la fabricación por lotes de elementos compuestos de la invención.

De acuerdo con una realización preferida, los elementos de construcción se producen por lotes a modo de ejemplo en un molde de compresión.

De acuerdo con otra realización preferida, los elementos de construcción se producen continuamente, p. ej., en un sistema de doble correa. En la presente invención, las capas externas metálicas superior e inferior se enrollan desde un rodillo y opcionalmente se perfilan, se calientan y se pretratan, p. ej., por tratamiento con corona, con el fin de mejorar la capacidad de las capas externas para aceptar espuma. Las diversas mezclas de reacción, en cada caso mezcladas, por ejemplo, en un cabezal de mezcla de alta presión, se aplican entonces sucesivamente a la capa externa inferior y se endurecen entre la capa externa superior e inferior en la llamada correa gemela. Después de abandonar la correa gemela, la tira continua se corta a medida en las dimensiones deseadas.

La presente invención también proporciona un procedimiento para la producción de elementos de construcción en forma de lámina, que comprende la aplicación de una capa compacta de poliuretano (B) y de una capa de espuma rígida de poliuretano (C) a una capa exterior metálica y finalmente la aplicación de una segunda capa externa de metal y opcionalmente una capa compacta adicional de poliuretano entre las capas adyacentes (A) y (C).

Además, es posible usar un promotor de adhesión convencional para lograr una mejor adhesión entre las capas (A) y (C), es decir, en el caso de la estructura de capas (A) - (B) - (C) - (A). Los promotores de adhesión de este tipo se corresponden químicamente con el sistema compacto de poliuretano, excepto que no contienen microcápsulas.

De acuerdo con una variante preferida, el sistema reactivo compacto de poliuretano que contiene microcápsulas se aplica a una capa exterior metálica inferior, donde cura, y luego se aplica el sistema reactivo de espuma rígida de poliuretano, que luego espuma y endurece, y opcionalmente se aplica una capa adicional del sistema reactivo compacto de poliuretano que contiene microcápsulas y finalmente se aplica la capa externa metálica superior.

De acuerdo con una variante de producción, también preferida, el sistema reactivo de espuma rígida de poliuretano se aplica a la capa metálica exterior, donde se espuma y se cura, y esto es seguido por la aplicación del sistema reactivo compacto de poliuretano que contiene las microcápsulas, y finalmente se aplica la capa exterior superior.

En una realización particular del procedimiento de la invención, la separación cronológica entre la aplicación del sistema reactivo de espuma rígida al sistema compacto de poliuretano o más bien la aplicación del sistema reactivo compacto de poliuretano al sistema de espuma rígida, se selecciona de tal manera que el sistema de poliuretano compacto o el sistema de espuma rígida aún no se ha endurecido por completo, con el objetivo de mejorar la adhesión entre los dos sistemas.

El proceso de producción descrito anteriormente es una realización preferida del proceso de producción. Se pueden usar igualmente otros procesos de producción que son de la técnica anterior y conocidos por las personas expertas en la técnica.

Este método también permite la producción de los elementos de construcción de la invención, "elementos emparedado", con diferentes capas exteriores metálicas. Luego tienen, directamente detrás de la o las capas externas de metal, una o dos capas que están cerca de la superficie y que pueden acumular calor.

El grosor de los elementos de construcción de la invención es habitualmente de 20 a 300 mm y el intervalo habitual de densidad de la espuma rígida de poliuretano para la producción de dichas molduras es de 20 a 150 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente de 25 a 100 kg/m<sup>3</sup> (*Kunststoffhandbuch* [Manual de plásticos], 3ª edición, página 150).

El clima de cuartel se puede evitar utilizando los elementos de construcción de la invención. Los edificios producidos con ellos exhiben no sólo un buen aislamiento térmico sino también una notable mejora en el perfil de temperatura y, con esto, en el consumo de energía. Los elementos de construcción se utilizan preferiblemente en la construcción doméstica, la construcción industrial o la construcción de cámaras frigoríficas, o en puertas seccionales, en oficinas portátiles o en la construcción de casas rodantes.

### Ejemplo 1

#### Componente polioliol para el sistema compacto

44 partes en peso de polieterol 1, que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 40 mg de KOH/g  
 36 partes en peso de polieterol 2, que tiene una funcionalidad de 3 y un índice de hidroxilo de 410 mg de KOH/g  
 20 partes en peso de polieterol 3, que tiene una funcionalidad de 2 y un índice de hidroxilo de 104 mg de KOH/g  
 1 parte en peso de una disolución de un catalizador de PU que contiene grupos amina.

#### Componente polioliol para el sistema de espuma rígida

15 partes en peso de retardante de la llama fosfato de tris(2-cloroisopropilo)  
 58 partes en peso de polieterol 4, que tiene una funcionalidad de 4,3 y un índice de hidroxilo de 490 mg de KOH/g  
 15 partes en peso de polieterol 2

10 partes en peso de polieterol 3

2 partes en peso de agente estabilizante de la espuma que contienen siliconas

1,5 partes en peso de un catalizador de PU que contiene grupos amina

0,5 partes en peso de catalizador de soplado que contienen grupos amina

5 8 partes en peso de 1,1,1,3,3-pentafluoropropano

3 partes en peso de ácido fórmico al 85%.

10 El elemento de construcción en forma de lámina compuesto de material compuesto se produjo con la ayuda de un molde cúbico, sellable y con temperatura controlada a 45°C, con dimensiones internas de 20 x 20 x 8 cm (ancho x largo x alto). Se colocó una lámina de metal de dimensiones de 20 x 20 cm en la base del molde. La tapa sellable del molde era ligeramente magnética y, por lo tanto, fue posible fijar otra lámina de metal de dimensiones de 20 x 20 cm. Las paredes laterales del molde se habían tratado con un agente de liberación que contenía silicona, con el objetivo de facilitar el posterior desmoldeo del elemento de construcción.

15 40 g de microcápsulas (producidas de acuerdo con el Ejemplo 1 del documento WO 2008/006762, usando un polímero de pared compuesto de 20 partes en peso de ácido metacrílico, 40 partes en peso de metacrilato de metilo y 40 partes en peso de acrilato de butanodiol, pero usando hexadecano como material acumulador de calor latente) se dispersaron en 60 g del componente polioliol del sistema compacto (dispersión al 40% en peso). La dispersión se mezcló a continuación con 50 g de Lupranat M 50 (MDI polimérico (contenido de NCO 31,5% en peso) a partir de 8ASF SE).

20 Esta mezcla se aplicó en forma de una capa de 1 cm de espesor a una lámina de metal de dimensiones de 20 x 20 cm, situada dentro del molde. Después de 2 minutos, se aplicó una mezcla compuesta de 85 g de componente polioliol del sistema de espuma rígida y 85 g de Lupranat M 50 al sistema compacto que contenía microcápsulas, que estaba completando su reacción, y a continuación se cerró el molde. Después de 8 minutos, se volvió a abrir el molde y se obtuvo un elemento de construcción, compuesto, desde abajo hacia arriba, de: una capa exterior metálica inferior, una capa de poliuretano compacta que contiene microcápsulas, una capa de espuma rígida de poliuretano y una capa externa metálica superior.

#### 25 **Ejemplo comparativo (no de la invención)**

Se produjo un elemento de estructura idéntica, que simplemente no comprendía microcápsulas de PCM en la capa de poliuretano compacta. Por lo tanto, se mezclaron 80 g del componente polioliol del sistema compacto (sin microcápsulas) con 70 g de Lupranat M 50 y se aplicaron a la lámina de metal.

30 Los dos elementos de construcción exhibieron la misma conductividad térmica, pero en el caso del elemento de construcción de la invención se absorbió una cantidad de calor marcadamente mayor antes de alcanzar un flujo de calor constante.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Elemento de construcción similar a una lámina compuesto de un material compuesto, que comprende dos capas externas metálicas, una capa de espuma rígida de poliuretano y una capa compacta de poliuretano que contiene microcápsulas con un núcleo de cápsula compuesto de un material acumulador de calor latente, en donde la pared de la cápsula de las microcápsulas está compuesta de:
- De 30 a 100% en peso de uno o más monómeros (monómeros I) del grupo que comprende ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub> de ácido acrílico y/o metacrílico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico,
- De 0 a 70% en peso de uno o más monómeros bi- o polifuncionales (monómeros II) que tienen poca o ninguna solubilidad en agua y
- 10 De 0 a 40% en peso de uno o más de otros monómeros (monómeros III),
- Basado en cada caso en el peso total de monómeros.
- 2.** El elemento de construcción en forma de lámina según la reivindicación 1, caracterizado porque el elemento tiene la siguiente secuencia de las capas:
1. Capa metálica externa (A),
- 15 2. Capa compacta de poliuretano (B),
3. Capa de espuma rígida de poliuretano (C) y
4. Una capa metálica externa (A').
- 3.** El elemento de construcción en forma de lámina según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque la densidad de la capa compacta de poliuretano es de 400 a 1.200 kg/m<sup>3</sup>.
- 20 **4.** El elemento de construcción en forma de lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa de poliuretano compacta está formada por di- y/o poliisocianatos orgánicos, poliéter-poliol y/o poliéster-poliol, y también por uno o más catalizadores y opcionalmente compuestos auxiliares.
- 5.** El elemento de construcción en forma de lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material acumulador de calor latente es una sustancia orgánica lipófila con una transición de fase sólido/líquido en el intervalo de temperatura de -20 a 120°C.
- 25 **6.** El elemento de construcción en forma de lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la densidad media de la capa de espuma rígida de poliuretano es de 20 a 150 kg/m<sup>3</sup>.
- 7.** El elemento de construcción en forma de lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la capa de espuma rígida de poliuretano está formada por di- y/o poliisocianatos orgánicos, poliéter-poliol y/o poliéster-poliol, un agente de soplado y uno o más catalizadores y también, opcionalmente, por otros compuestos auxiliares.
- 30 **8.** Procedimiento para la producción de un elemento de construcción en forma de lámina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende la aplicación de una capa compacta de poliuretano (B) y una capa de espuma rígida de poliuretano (C) a una capa exterior metálica y finalmente la aplicación de una segunda capa externa de metal y opcionalmente de una capa compacta adicional de poliuretano entre las capas adyacentes (A) y (C).
- 35 **9.** El procedimiento para la producción de un elemento de construcción en forma de lámina según la reivindicación 8, en el que la producción tiene lugar en un proceso continuo.
- 10.** Uso del elemento de construcción en forma de lámina según las reivindicaciones 1 a 7, en la construcción doméstica, la construcción industrial, la construcción de cámaras frigoríficas, en puertas seccionales, el alojamiento de oficinas portátiles o en la construcción de casas rodantes.
- 40