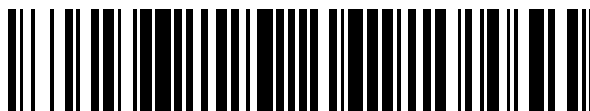


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 318**

51 Int. Cl.:

C04B 28/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.04.2017 PCT/EP2017/059808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017 WO17190988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.04.2017 E 17719578 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.03.2020 EP 3452427**

54 Título: **Materiales compuestos con autoenfriamiento**

30 Prioridad:

04.05.2016 EP 16168438

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

03.11.2020

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Str. 38
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**BRUCHMANN, BERND;
FEICHTENSCHLAGER, BERNHARD;
SCHUETTE, MARKUS;
ALBRECHT, GERHARD;
KASPER, PATRICK;
MUELHAUPT, ROLF;
GUPTA, ANOOP y
GUENTHER, EVA**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 791 318 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

Materiales compuestos con autoenfriamiento

5 La presente invención se refiere a un material compuesto, que contiene por lo menos un polímero termosensible y por lo menos un material inorgánico de construcción. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación del material compuesto así como el uso del material compuesto para el enfriamiento y la regulación de la humedad del aire.

10 En particular en regiones con elevadas temperaturas durante el día y elevada radiación solar existe la necesidad de enfriar las casas, de modo que pueda crearse un ambiente agradable para los humanos. El enfriamiento convencional mediante sistemas de aire acondicionado conduce frecuentemente a elevado consumo de energía. Puesto que en particular debido al calentamiento global, el ahorro de energía es un objetivo importante, existe por ello necesidad por métodos de enfriamiento que consuman menos energía. Además, un sistema de enfriamiento que funciona de manera independiente de la energía eléctrica, tiene como ventaja que garantiza seguridad de operación. Instalaciones en las cuales es importante la seguridad de operación son por ejemplo almacenes, contenedores refrigerados, estaciones autosuficientes de telecomunicaciones o instalaciones eléctricas.

15 En el estado de la técnica se describen procedimientos diferentes a los procedimientos alternativos de enfriamiento.

20 N. M. Nahar et al., *Building and Environment* 2003, 38, 109-116 y E. H. Amer, *Energy* 2006, 31, 1332-1344, describen diferentes procedimientos para enfriar casas en regiones con elevada radiación solar y con ello también con elevadas temperaturas. Al respecto, por un lado los techos de las casas de prueba son dotados con materiales reflectivos, como cemento blanco o baldosas blancas, por otro lado sobre o debajo del techo se usan materiales de aislamiento térmico como Vermiculit®. Además, el enfriamiento ocurre mediante evaporación de agua, por ejemplo de sacos de yute, que son colocados sobre el techo, o de piletas de agua, que se encuentran sobre el techo. De la manera más eficiente, el enfriamiento ocurre mediante la evaporación de agua. Sin embargo, en los procedimientos descritos en N. M. Nahar et al., *Building and Environment* 2003, 38, 109-111 y E. H. Amer, *Energy* 2006, 31, 1332-1344, para el enfriamiento mediante evaporación de agua son necesarias cantidades relativamente grandes de agua, que además tienen que ser entregadas adicionalmente de manera constante.

25 D. Karamanis, *ICONCE* 2014, 33-37, describe materiales porosos, en particular minerales de arcilla, que almacenan agua en sus microporos y pueden evaporar agua de estos.

30 A. C. C. Rotzetter et al., *Advanced Materials* 2012, 24, 5352-5356, describe el uso de hidrogeles de poli(N-isopropilacrilamida) para el enfriamiento de edificios. Al respecto, el hidrogel de poli(N-isopropilacrilamida) es aplicado como lámina entre una lámina de PVC y una membrana nanoporosa de policarbonato. El efecto de enfriamiento del hidrogel de poli(N-isopropilacrilamida) es relativamente bueno, sin embargo por el uso como lámina, son necesarias cantidades relativamente grandes de poli(N-isopropilacrilamida). Además, la lámina es muy sensible mecánicamente y no es utilizable universalmente.

35 H.-Y. Chang et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14, 781-789, describen diferentes procedimientos para enfriar y calentar casas de manera pasiva. Entre otros, se describe el enfriamiento mediante evaporación de agua. Al respecto, se usan materiales porosos como material para el techo. Entre estos materiales porosos se cuentan pizarra de guijarros, arena de cuarzo, cenizas volcánicas, guijarros, mortero y hormigón.

40 Así mismo, S. van Veen y K. Magano, *Building and Environment* 2009, 44, 338-351 describen diferentes procedimientos para el enfriamiento de casas, con materiales porosos y no porosos. También en los procedimientos descritos en S. van Veen y K. Magano, *Building and Environment* 2009, 44, 338-351, como materiales se usan guijarros, arena de cuarzo, ceniza volcánica y pizarra de guijarros.

Los procedimientos descritos en H.-Y. Chang et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2010, 14, 781-789 y en S. van Veen y K. Magano, *Building and Environment* 2009, 44, 338-351 para el enfriamiento pasivo de casas, son aún áreas de mejora.

45 El documento US 2015/0291868 describe materiales compuestos, que pueden entrar en transiciones de fase. Estos materiales compuestos tienen nanoestructura y contienen un polímero termosensible así como un material de relleno nanocristalino.

El documento WO 2015/034475 describe un material compuesto, que contiene un cemento hidráulico, agua y un polímero termosensible.

50 El documento US 2014/0272282 describe una construcción termosensible, para controlar una congestión de temperatura en paneles solares. Al respecto se usa una capa termosensible que contiene un polímero termosensible así como un material inorgánico de relleno.

El documento CN103771791 divulga un material compuesto, que contiene los componentes (A) un polímero, (B) un material inorgánico de construcción y un mineral de arcilla. No se describe un polímero termosensible.

Es desventajoso para los materiales compuestos descritos en el estado de la técnica, que su efecto de enfriamiento es parcialmente no satisfactorio y que además son parcialmente inestables mecánicamente y en particular no pueden ser usados como artículos moldeados.

- 5 Con ello existe una necesidad por materiales compuestos, que sean adecuados para ser usados para el enfriamiento. Los materiales deberían exhibir en extensión reducida las desventajas descritas previamente para los materiales del estado de la técnica o no exhibirlas en absoluto.

Este objetivo fue logrado mediante un material compuesto, que contiene los componentes

- (A) por lo menos un polímero termosensible y
- (B) por lo menos un material inorgánico de construcción.

- 10 Este objetivo es logrado además mediante un material compuesto, que contiene los componentes

- (A) por lo menos un polímero termosensible y
- (B) por lo menos un material inorgánico de construcción,

- 15 en el que el material compuesto contiene adicionalmente un componente (C), por lo menos un mineral de arcilla, y en el que el componente (C) no es un aglutinante, en el que el componente (A) exhibe una temperatura crítica inferior de solución (LCST), en el que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) está en el intervalo de 5 a 70 °C y

en el que el componente (B) es elegido de entre el grupo consistente en aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico,

- 20 en el que el material compuesto contiene en el intervalo de 5 a 45 % en peso del componente (A), en el intervalo de 10 a 94,9 % en peso del componente (B) y en el intervalo de 0,1 a 45 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A), (B) y (C).

- 25 Se encontró de modo sorprendente que el material compuesto de acuerdo con la invención puede incorporar más agua y liberar mejor el agua absorbida, comparado con materiales como los descritos en el estado de la técnica, por ejemplo con materiales que contienen sólo un polímero termosensible o materiales que contienen sólo un material inorgánico de construcción. Por ello, los materiales compuestos de acuerdo con la invención son particularmente bien adecuados para el enfriamiento, por ejemplo de edificios, instalaciones exteriores, instalaciones eléctricas, baterías o acumuladores, mediante la evaporación de agua, así como para la regulación de la humedad del aire en espacios interiores en edificios, pero también en instalaciones exteriores, por ejemplo de plazas, calles, patios o terrazas.

- 30 Además es ventajoso que el agua, en particular a temperaturas por encima de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del por lo menos un polímero termosensible (componente (A)), es liberada de los materiales compuestos de acuerdo con la invención. Por debajo de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del componente (A) se libera sólo poca agua o incluso no se libera en absoluto de los materiales compuestos de acuerdo con la invención, de modo que el efecto de enfriamiento de los materiales compuestos de acuerdo con la invención en particular es desplegado entonces justo cuando están presentes temperaturas superiores, cuando por consiguiente realmente se desea un enfriamiento. Si el componente (A) ha emitido su agua por encima del LCST, entonces si está por debajo del LCST puede absorber nuevamente agua, por ejemplo del aire del ambiente, y entonces puede ser usado nuevamente para el enfriamiento.

- 40 Por ello es ventajoso que la absorción y emisión de agua de los materiales compuestos de acuerdo con la invención es reversible y controlable mediante la temperatura. Mediante la absorción y emisión reversible de agua del material compuesto puede preservarse su efecto de enfriamiento también durante largos periodos de tiempo. La absorción y emisión de agua puede ser controlada mediante las fases naturales de calentamiento y enfriamiento del ambiente del material compuesto.

A continuación se ilustra en más detalle la presente invención.

Material compuesto

- 45 De acuerdo con la invención, el material compuesto contiene los componentes (A), por lo menos un polímero termosensible, y (B), por lo menos un material inorgánico de construcción.

Los conceptos de "componente (A)" y "por lo menos un polímero termosensible" son usados como sinónimos en el marco de la presente invención y por ello poseen el mismo significado.

Lo mismo es válido para "componente (B)" y "por lo menos un material inorgánico de construcción". Estos conceptos son usados en el marco de la presente invención así mismo como sinónimos y por ello poseen el mismo significado.

- 50 El material compuesto de acuerdo con la invención contiene por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 50 % en peso del

- componente (A) y en el intervalo de 50 a 99,5 % en peso del componente (B), referido en cada caso a la suma de los % en peso de los componentes (A) y (B), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto. Preferiblemente el material compuesto contiene en el intervalo de 5 a 45 % en peso del componente (A) y en el intervalo de 55 a 95 % en peso del componente (B), referido a la suma de los % en peso de los componentes (A) y (B), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto.
- De modo particular preferiblemente el material compuesto contiene en el intervalo de 20 a 40 % en peso del componente (A) y en el intervalo de 60 a 80 % en peso del componente (B), referido en cada caso a la suma de los % en peso de los componentes (A) y (B), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto.
- El componente (A) del material compuesto está presente usualmente distribuido en el componente (B) del material compuesto.
- El componente (A) del material compuesto puede estar presente distribuido de manera uniforme (homogénea) o no uniforme en el componente (B) del material compuesto. Preferiblemente el componente (A) está presente distribuido de manera uniforme en el componente (B). El componente (A) está presente entonces disperso en el componente (B).
- El componente (A) es entonces la fase dispersa, también nombrada fase interna, el componente (B) es el medio de dispersión, también nombrado fase continua.
- Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, que contiene distribuido el componente (A), preferiblemente distribuido de manera homogénea en el componente (B).
- Es objetivo de la presente invención además también un material compuesto, que contiene el componente (A) disperso en el componente (B).
- El material compuesto de acuerdo con la invención contiene adicionalmente un componente (C), por lo menos un mineral de arcilla, en el que el componente (C) no es un aglutinante.
- Los conceptos de "componente (C)" y "por lo menos un mineral de arcilla" son usados en el marco de la presente invención como sinónimos y por ello poseen el mismo significado.
- En esta forma de realización, el material compuesto contiene por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 50 % en peso del componente (A), en el intervalo de 25 a 99,49 % en peso del componente (B) y en el intervalo de 0,01 a 50 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto.
- Preferiblemente el material compuesto contiene entonces en el intervalo de 5 a 45 % en peso del componente (A), en el intervalo de 10 a 94,9 % en peso del componente (B) y en el intervalo de 0,1 a 45 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto.
- De modo particular preferiblemente, el material compuesto contiene entonces en el intervalo de 10 a 40 % en peso del componente (A), en el intervalo de 20 a 89,5 % en peso del componente (B) y en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los % en peso de los componentes (A), (B) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso del material compuesto.
- Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el que el material compuesto contiene en el intervalo de 0,5 a 50 % en peso del componente (A), en el intervalo de 25 a 99,49 % en peso del componente (B) y en el intervalo de 0,01 a 50 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A), (B) y (C).
- El componente (C) puede, así como el componente (A), estar distribuido en el componente (B).
- Preferiblemente los componentes (A) y (C) en están presentes en el componente (B) distribuidos de manera homogénea.
- Si los componentes (A) y (C) están presentes distribuidos de manera homogénea en el componente (B), entonces los componentes (A) y (C) están distribuidos en el componente (B).
- En esta forma de realización, es posible que los componentes (A) y (C) formen dos fases dispersas separadas en la fase continua del componente (B). Preferiblemente los componentes (A) y (C) forman en la fase continua del componente (B) una fase dispersa conjunta. En esta forma de realización, la fase dispersa contiene una mezcla de los componentes (A) y (C).
- Cuando los componentes (A) y (C) están presentes como mezcla, entonces es posible que el componente (C) esté presente distribuido de manera homogénea en el componente (A). Así mismo, es posible y preferido de acuerdo con la invención, que el componente (C) está dispuesto en la superficie del componente (A) y/o que el componente (A) esté dispuesto en la superficie del componente (C).

Además, se prefiere que el material compuesto contenga adicionalmente agua.

Con ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, que contenga adicionalmente agua.

Por ejemplo la relación en peso de agua contenida a material compuesto está entonces en el intervalo de 5 a 100 hasta 300 a 100, preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 hasta 200 a 100 y en particular preferiblemente en el intervalo de 20 a 100 hasta 100 a 100.

Si el material compuesto de acuerdo con la invención contiene agua, entonces se prefiere que el agua esté presente, distribuida en el componente (A), a temperaturas por debajo de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del componente (A). A temperaturas superiores a la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del componente (A), el agua está presente distribuida preferiblemente en el componente (B) y es evaporada desde éste y al respecto emitida al ambiente.

Además, el material compuesto puede contener aún otros componentes. Tales otros componentes son conocidos como tales por los expertos y son por ejemplo estabilizantes, sustancias con actividad de superficie, agentes ignífugos o colorantes.

Así mismo, el material compuesto puede contener aún otros componentes, que han sido usados para la fabricación del componente (A), como por ejemplo comonomeros, agentes de entrecruzamiento, estabilizantes e iniciadores. Otros componentes, que fueron usados para la fabricación del componente (A), están presentes en el material compuesto usualmente en el componente (A).

Por ejemplo, el material compuesto contiene en el intervalo de 0 a 50 % en peso de los otros componentes, preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso y en particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 10 % en peso, referido en cada caso a la totalidad del peso del material compuesto.

El material compuesto puede contener además un componente (D), por lo menos un aglutinante orgánico.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el que el material compuesto contiene por lo menos un componente (D), por lo menos un aglutinante orgánico.

Por ejemplo, el material compuesto contiene en el intervalo de 0,5 a 60 % en peso, preferiblemente en el intervalo de 2 a 50 % en peso y en particular preferiblemente en el intervalo de 5 a 40 % en peso del componente (D), referido en cada caso a la totalidad del peso del material compuesto.

Los datos de % en peso de los componentes (A) y (B) presentes en el material compuesto así como dado el caso del componente (C), del componente (D) y los otros componentes, totalizan usualmente 100 % en peso.

Componente (A)

De acuerdo con la invención, el componente (A) es por lo menos un polímero termosensible.

En el marco de la presente invención, "por lo menos un polímero termosensible" significa tanto exactamente un polímero termosensible, como también una mezcla de dos o varios polímeros termosensibles.

En el marco de la presente invención, se entiende por un polímero termosensible, un polímero que a una temperatura crítica inferior de solución (LCST) modifica de manera discontinua su solubilidad en agua. A temperaturas inferiores a la temperatura crítica inferior de solución (LCST) el polímero exhibe una buena solubilidad en agua, preferiblemente el polímero termosensible es completamente miscible en agua, mientras a temperaturas superiores o iguales a la temperatura crítica inferior de solución (LCST) exhibe una mala solubilidad en agua.

Es posible que el polímero termosensible exhiba además una temperatura crítica superior de solución (UCST). A temperaturas por encima de la temperatura crítica superior de solución (UCST) el polímero termosensible exhibe entonces una buena solubilidad en agua, preferiblemente el polímero termosensible es entonces completamente miscible en agua. A temperaturas por debajo de la temperatura crítica superior de solución (UCST) el polímero termosensible exhibe una mala solubilidad en agua, está presente por consiguiente una brecha de miscibilidad entre el polímero termosensible y agua. Esto es descrito por ejemplo también en R. Liu, M. Frailich y B. R. Saunders, *Colloid. Poly. Sci.* 2009, 287, 627-643 y V. Aseyev, H. Tenhu y F. M. Winnik, *Adv. Polym. Sci.* 2011, 242, 29-89.

Se entiende por la temperatura crítica inferior de solución (LCST; *lower critical solution temperature*) por consiguiente a la temperatura en y por encima de la cual el polímero termosensible y el agua forman dos fases, el polímero termosensible y el agua exhiben por consiguiente una brecha de miscibilidad.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (A) exhibe una temperatura crítica inferior de solución (LCST), en el que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) es la temperatura en la cual el componente (A) y el agua forman dos fases.

Expresado de otro modo, es objetivo de la presente invención además un material compuesto, en el cual el

componente (A) exhibe una temperatura crítica inferior de solución (LCST) en el que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) es la temperatura a la cual el componente (A) y el agua exhiben una brecha de miscibilidad.

5 Sin querer limitar la invención con ello, existe la noción según la cual a temperaturas por debajo de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) el polímero termosensible está presente como manojos de cadena abierta. Mediante ello, el agua puede penetrar bien en las cadenas de polímero e hinchar el polímero. A temperaturas por debajo de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) las interacciones entre el agua y las cadenas de polímero son energéticamente más ventajosas que las interacciones mutuas de las cadenas de polímero dentro del manajo. En contraposición a ello, a temperaturas superiores o iguales a la temperatura crítica inferior de solución (LCST) el polímero termosensible está presente como manojos colapsados y las interacciones de las cadenas de polímero mutuamente dentro del manajo son energéticamente más ventajosas que las interacciones entre el agua y las cadenas de polímero. El agua es entonces exprimida desde el polímero termosensible y el polímero termosensible está presente como manajo compacto. Expresado de otro modo, esto significa que a temperaturas iguales o superiores a la temperatura crítica inferior de solución (LCST), el polímero termosensible emite agua.

15 De acuerdo con ello, la temperatura crítica inferior de solución (LCST) es determinada mediante calorimetría dinámica diferencial (DDK; *differential scanning calorimetry*, DSC) o mediante mediciones de turbidez. Para ello, véase también V. Aseyev, H. Tenhu y F. M. Winnik, Adv. Polym. Sci. 2011, 242, 42 y R. Liu, M. Frailich y B. R. Saunders, Colloid. Polym. Sci. 2009, 287, 630.

20 El componente (A) exhibe usualmente una temperatura crítica inferior de solución (LCST) en la que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) está preferiblemente en el intervalo de 5 a 70 °C, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 10 a 60 °C y en particular preferiblemente en el intervalo de 15 a 50 °C, determinada mediante calorimetría dinámica diferencial (DDK) o medición de turbidez.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (A) exhibe una temperatura crítica inferior de solución (LCST), en el que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) está en el intervalo de 5 a 70 °C.

25 El componente (A) exhibe usualmente una temperatura de transición vítrea (TG(A)). La temperatura de transición vítrea (TG(A)) del componente (A) está por ejemplo en el intervalo de 15 a 150 °C, preferiblemente en el intervalo de 20 a 100 °C y en particular preferiblemente en el intervalo de 30 a 100 °C, determinada mediante calorimetría dinámica diferencial (DDK; *differential scanning calorimetry*, DSC). Para ello véase también DIN 53765 y DIN 51007.

30 Es evidente en sí mismo que la temperatura de transición vítrea (TG(A)) del componente (A) se refiere al componente (A) anhidro. La temperatura de transición vítrea (TG(A)) del componente (A) se refiere por consiguiente a la temperatura de transición vítrea (TG(A)) del componente (A) puro.

35 Además, el componente (A) exhibe usualmente una temperatura de fusión (TM(A)). La temperatura de fusión (TM(A)) del componente (A) está usualmente en el intervalo de 20 a 250 °C, preferiblemente en el intervalo de 25 a 200 °C y en particular preferiblemente en el intervalo de 50 a 180 °C, determinada mediante calorimetría dinámica diferencial (DDK; *differential scanning calorimetry*, DSC). Para ello véase también DIN 53765.

40 Como componentes (A) son adecuados todos los polímeros que son termosensibles en el sentido de la presente invención. Preferiblemente, el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acrilolpirrolidinas, poli(met)acrilolpiperidinas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, poliviniloxazolidonas, polivinilcaprolactonas, polivinilcaprolactamas, poliéteres, hidroxipropilcelulosas, poliviniléteres y polifosfoésteres. Preferiblemente, el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, polivinilcaprolactamas, poliéteres, hidroxipropilcelulosas y poliviniléteres.

45 En otra forma preferida de realización, el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acrilolpirrolidinas, poli(met)acrilolpiperidinas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, poliviniloxazolidonas, polivinilcaprolactonas, polivinilcaprolactamas, poliéteres, poliviniléteres y polifosfoésteres. Preferiblemente, el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, polivinilcaprolactamas, poliéteres y poliviniléteres.

50 Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acrilolpirrolidinas, poli(met)acrilolpiperidinas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, poliviniloxazolidonas, polivinilcaprolactonas, polivinilcaprolactamas, poliéteres, hidroxipropilcelulosas, poliviniléteres y polifosfoésteres.

En el marco de la presente invención, se entiende por poli(met)acrilatos, tanto los poli(acrilatos) como también los polimetacrilatos así como sus copolímeros con otros monómeros.

55 Los poli(met)acrilatos adecuados son conocidos por los expertos. Preferiblemente, los poli(met)acrilatos son elegidos de entre el grupo consistente en poli(metil-2-isobutiracrilato), poli[2-(dimetilamino)etilmetacrilato] (PDMAEMA), poli[2-(2-etoxietoxi)etilacrilato] (PEEO2A), poli[2-(2-metoxietoxi)etilmetacrilato] (PMEO2MA), poli(2-hidroxipropilacrilato)

(PHPA), polihidroxietilmetacrilato (PolyHEMA) y poli(met)acrilatos dendronizados terminados en metoxi. Los poli(met)acrilatos preferidos son elegidos de entre el grupo consistente en poli(metil-2-isobutiracrilato), poli[2-(dimetilamino)etilmetacrilato] (PDMAEMA), poli[2-(2-etoxietoxi)etilacrilato] (PEEO2A), poli[2-(2-metoxietoxi)etilmetacrilato] (PMEO2MA) y poli(2-hidroxipropilacrilato) (PHPA).

5 También pueden usarse poli(met)acrilatos hiperramificados terminados en alcoxi.

En el marco de la presente invención se entiende por poli(met)acrilamidas las poli(acrilamidas, polimetacrilamidas así como sus copolímeros con otros monómeros. Estos son conocidos por los expertos. Por ejemplo las poli(met)acrilamidas son elegidas de entre el grupo consistente en poli(N-n-propilacrilamida) (PnPAAm), poli(N-isopropilacrilamida) (PNiPAAm), poli(N-n-propilmetacrilamida) (PnPMAAm), poli(N-isopropilmetacrilamida) (PiPMAAm), poli(N-(L)-(1-hidroximetil)propilmetacrilamida) (P(L-HMPNAAm)), poli(N,N-dietilacrilamida) (PDEAAm), poli(N,N-etilmetilacrilamida) (PNNEMAAm), poli(N-etilmetacrilamida) (PNEMAAm), poli(N-etilacrilamida) (PEAAm), poli(N-etilmetacrilamida) (PEMAAm) y poli(N-ciclopropilacrilamida) (PcPAAm). las poli(met)acrilamidas preferidas son elegidas de entre el grupo consistente en poli(N-n-propilacrilamida) (PnPAAm), poli(N-isopropilacrilamida) (PNiPAAm), poli(N-n-propilmetacrilamida) (PnPMAAm), poli(N-(L)-(1-hidroximetil)-propilmetacrilamida) (P(L-HMPNAAm)), poli(N,N-dietilacrilamida) (PDEAAm), poli(N-etilmetacrilamida) (PEMAAm) y poli(N-ciclopropilacrilamida) (PcPAAm).

En el marco de la presente invención, la denominación poli(met)acriloilpirrolidinas comprende tanto polimetacriloilpirrolidinas como también poli(acriloilpirrolidinas así como sus copolímeros con otros monómeros. Estos son conocidos por los expertos. De acuerdo con la invención, como poli(met)acriloilpirrolidina se prefiere la poli(N-acriloilpirrolidina).

20 En el marco de la presente invención, las poli(met)acriloilpiperidinas comprenden tanto poli(acriloilpiperidinas como también polimetacriloilpiperidinas así como sus copolímeros con otros monómeros. Como poli(met)acriloilpiperidinas se prefiere la poli(N-acriloil)piperidina (PAOPip).

Las poli-N-vinilamidas son conocidas por los expertos y son elegidas por ejemplo de entre el grupo consistente en poli(N-vinilpropilacetamida) y poli(N-vinilisobutiramida) (PViBAm).

25 Como polioxazolininas pueden usarse todas las polioxazolininas conocidas por los expertos. Por ejemplo las polioxazolininas son elegidas de entre el grupo consistente en poli(2-n-propil-2-oxazolin) (PnPOz) y poli(2-isopropil-2-oxazolin) (PiPOz).

Las poliviniloxazolidonas son conocidas por los expertos. Una poliviniloxazolidona adecuada es por ejemplo poli(N-vinil-5-metil-2-oxazolidona).

30 Las polivinilcaprolactonas adecuadas son conocidas por los expertos. Se prefieren poli(N-vinil)caprolactona y sus copolímeros.

Las polivinilcaprolactamas adecuadas son así mismo conocidas como tales por los expertos, por ejemplo poli(N-vinilcaprolactama) (PVCL).

35 Los poliéteres adecuados son conocidos por los expertos. Por ejemplo los poliéteres son elegidos de entre el grupo consistente en poli(etilenglicol) (PEG), copoliéteres de polietilenglicol-polipropilenglicol, poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno) con extremo bloqueado de modo hidrófobo y poliéteres hiperramificados. Se prefieren los poliéteres terminados con grupos hidrófobos.

Las hidroxipropilcelulosas adecuadas son conocidas por los expertos, por ejemplo hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC).

40 La preparación de hidroxipropilcelulosa e hidroxipropilmetilcelulosa es en general conocida por los expertos, por ejemplo mediante reacción de celulosa o metilcelulosa con óxido de propileno.

Los poliviniléteres adecuados son conocidos por los expertos como tales, y son elegidos por ejemplo de entre el grupo consistente en poli(metilviniléter) (PMVEt), poli(2-metoxietilviniléter) (PMOVEt), poli(2-etoxietilviniléter) (PEOVEt), poli(2-(2-etoxi)etoxietilviniléter) y poli(4-hidroxibutilviniléter).

45 Además, son adecuados los homo- y copolímeros preparados a partir de oligoviniléteres, como óxido de etileno-viniléter, óxido de propileno-viniléter u óxido de n-butileno-viniléter.

Los polifosfoésteres adecuados son así mismo conocidos por los expertos y por ejemplo son elegidos de entre el grupo consistente en poli(2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano) y poli(2-isopropoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano). El poli(2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano) es conocido también bajo el nombre poli(etiletilfosfato). El poli(2-isopropoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano) es conocido también bajo el nombre poli(isopropiletilfosfato).

50 Por ello, de modo particular preferiblemente el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(metil-2-isobutiracrilato), poli[2-(dimetilamino)etilmetacrilato] (PDMAEMA), poli[2-(2-etoxietoxi)etilacrilato] (PEEO2A), poli[2-(2-metoxietoxi)etilmetacrilato] (PMEO2MA), poli(2-hidroxipropilacrilato) (PHPA), poli(N-n-propilacrilamida) (PnPAAm),

5 poli(N-isopropilacrilamida) (PNiPAAm), poli(N-n-propilmetacrilamida) (PnPMAAm), poli(N-(L)-(1-hidroximetil)-propilmetacrilamida) (P(L-HMPNAAm)), poli(N,N-dietilacrilamida) (PDEAAm), poli(N-etilmetacrilamida) (PEMAAm), poli(N-ciclopropilacrilamida) (PcPAAm), poli(N-vinilpropilacetamida), poli(N-vinilisobutiramida) (PViBAm), poli(2-n-propil-2-oxazolona) (PnPOz), poli(2-isopropil-2-oxazolona) (PiPOz), polivinilcaprolactama (PVCL), polietilenglicoles (PEG), polietilenglicol-polipropilenglicol-copolímeros, poli(óxido de etileno-co-óxido de propileno)poliéteres bloqueados de modo hidrófobo en el extremo, poliéteres hiperramificados, hidroxipropilcelulosa (HPC), poli(metilviniléter) (PMVEt), poli(2-metoxietilviniléter) (PMOVEt), poli(2-etoxietilviniléter) (PEOVEt), poli(2-(2-etoxi)etoxietilviniléter) y poli(4-hidroxibutilviniléter).

Componente (B)

10 De acuerdo con la invención, el componente (B) es por lo menos un material inorgánico de construcción.

En el marco de la presente invención, "por lo menos un material inorgánico de construcción" significa tanto exactamente un material inorgánico de construcción, como también una mezcla de dos o varios materiales inorgánicos de construcción.

15 Los materiales inorgánicos de construcción son conocidos por los expertos y son por ejemplo materiales cerámicos de construcción, materiales de vidrio para construcción, materiales naturales para construcción, escorias, materiales metálicos de construcción así como aglutinantes. Preferiblemente el componente (B) es elegido de entre aglutinantes.

Los aglutinantes son conocidos como tales por los expertos. Usualmente se diferencia entre aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico.

20 Por ello, se prefiere en particular que el componente (B) sea elegido de entre el grupo consistente en aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (B) es elegido de entre el grupo consistente en aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico.

25 Se entiende por aglutinantes que fraguan de modo hidráulico, los aglutinantes que pueden endurecer tanto al aire, como también bajo agua. En contraposición a ello, se entiende por aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico a los aglutinantes que sólo pueden endurecer en el aire, pero no bajo el agua. Usualmente los aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico no son resistentes al agua, cuando han endurecido.

30 En el marco de la presente invención, se entiende por "fraguar", la transferencia del estado líquido al sólido, en lo cual la transferencia es atribuible a procesos químicos, por consiguiente a la formación de enlaces químicos. Por consiguiente, cuando el componente (B) fragua, se convierte al estado sólido. Esto es denominado también como curado.

35 Entre los aglutinantes que fraguan de modo hidráulico se cuentan por ejemplo cemento y yeso, entre los aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico se cuentan por ejemplo aluminosilicatos, cal que fraguan al aire, vidrio soluble así como aglutinante de magnesia. Los aglutinantes de magnesia son conocidos también bajo el nombre de aglutinante de magnesita.

Los aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico descritos anteriormente son conocidos como tales por los expertos.

Por consiguiente, se prefiere de modo particular que el componente (B) sea elegido de entre el grupo consistente en cemento, yeso, aluminosilicato, cal que fragua al aire, vidrio soluble y aglutinante de magnesia.

40 El por lo menos un material inorgánico de construcción usado como componente (B), preferiblemente el por lo menos un aglutinante, puede ser usado puro o como parte de una mezcla, como por ejemplo revoque, mortero u hormigón en el material compuesto de acuerdo con la invención. En este caso, el componente (B) contiene entonces por ejemplo aún otros agregados como por ejemplo arena, harina de piedra, microsilíce, cenizas volantes, escorias, vidrio, piedra natural, cerámica y/o puzolano, así como dado el caso aditivos como formadores de espuma, agentes de reducción de agua, antiespumantes, espesantes y/o agentes dispersantes. Estos agregados y aditivos son conocidos por los expertos.

Los revoques se basan en general en cemento o yeso como componente (B) y en el uso como material de construcción tienen predominantemente función decorativa.

50 Los morteros se basan en general en cemento como componente (B) y contienen arena y/o agregados, en cada caso con un tamaño de grano de < 4 mm como agregados.

Los hormigones se basan en general en cemento como componente (B) y contienen agregados con un tamaño de grano de > 4 mm como agregados.

Para el uso como material de construcción, en particular como aglutinante, usualmente se mezcla el componente (B) con agua. Esta agua es denominada como agua de mezcla. Esta mezcla es entonces por ejemplo vertida en el molde, aplicada como revoque sobre una pared o aplicada en espacios intermedios de paredes de ladrillo, y a continuación es curada. Este procedimiento es conocido por los expertos.

- 5 Como se describió anteriormente, se entiende por "fragar" y "curar" la transferencia del estado líquido al sólido, en lo cual la transferencia al estado sólido es atribuible a reacciones químicas. Por ello para el experto es claro que el material compuesto puede contener el componente (B) en forma curada y por ello en forma que ha reaccionado.

Componente (C)

El material compuesto contiene adicionalmente un componente (C), por lo menos un mineral de arcilla.

- 10 En el marco de la presente invención "por lo menos un mineral de arcilla" significa tanto exactamente un mineral de arcilla, como también una mezcla de dos o varios minerales de arcilla.

- 15 En el marco de la presente invención se entiende por "minerales de arcilla" materiales inorgánicos estructurados en forma de capas. Los materiales inorgánicos estructurados en forma de capas son conocidos como tales por los expertos. Los materiales inorgánicos estructurados en forma de capas preferidos son silicatos estructurados en forma de capas.

Por ello, el componente (C) es preferiblemente por lo menos un material inorgánico estructurado en forma de capas, de modo particular preferiblemente por lo menos un silicato estructurado en forma de capas.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (C) es un material inorgánico estructurado en forma de capas.

- 20 Los silicatos estructurados en forma de capas particularmente preferidos de acuerdo con la invención, son por consiguiente conocidos como tales por los expertos.

- 25 Los silicatos estructurados en forma de capas contienen usualmente átomos de silicio, que están rodeados (coordinados) de modo tetraédrico por átomos de oxígeno. De acuerdo con la invención de modo particular se prefieren silicatos estructurados en forma de capas, que contienen adicionalmente átomos de aluminio que están rodeados (coordinados) de modo octaédrico por átomos de oxígeno. Además, los silicatos estructurados en forma de capas contienen usualmente otros elementos, como por ejemplo sodio, bario o calcio.

- 30 En los silicatos estructurados en forma de capas, los átomos de silicio coordinados de modo tetraédrico con átomos de oxígeno están dispuestos usualmente en forma de capas (capa tetraédrica). Así mismo, los átomos de aluminio coordinados de modo octaédrico con átomos de oxígeno están dispuestos usualmente en forma de capas (capa octaédrica). En los silicatos estructurados en forma de capas pueden intercambiarse las capas octaédricas con las capas tetraédricas, así mismo es posible por ejemplo que una capa octaédrica siga a dos capas tetraédricas.

Entre las capas, el por lo menos un mineral de arcilla puede acumular agua. Mediante ello se hincha el por lo menos un mineral de arcilla. El almacenamiento de agua en las capas del por lo menos un mineral de arcilla es reversible, por consiguiente el agua entre las capas puede ser eliminada nuevamente mediante secado.

- 35 Por ello, el componente (C) es preferiblemente hinchable.

Por consiguiente, en el marco de la presente invención se entiende por "hinchable" que el componente (C) puede almacenar agua entre las capas y que esta agua puede ser eliminada nuevamente del espacio entre las capas, mediante secado.

- 40 Cuando se almacena agua entre las capas del componente (C), entonces el componente (C) está hinchado. Si no se almacena agua entre las capas del componente (C), entonces el componente (C) no está hinchado.

Es evidente en sí mismo que el componente (C) es diferente del componente (B).

El componente (C) no exhibe, en contraposición al componente (B), ninguna propiedad de fraguado. Por ello, el componente (C) no es un aglutinante.

- 45 Por ello, es objetivo de la presente invención un material compuesto, en el cual el componente (C) no exhibe propiedades de fraguado.

- 50 En el marco de la presente invención, se entiende por "fraguado" como ya se describió anteriormente, la transferencia del estado líquido al sólido, en lo cual la transferencia es atribuible a procesos químicos, por consiguiente a la formación de enlaces químicos. Por consiguiente, cuando el componente (C) fragua, se convierte al estado sólido. Esto es denominado también como curado. Preferiblemente el componente (C) no fragua, por consiguiente preferiblemente el componente (C) no cura.

El componente (C) es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en montmorillonitas y caolinitas.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (C) es elegido de entre el grupo consistente en montmorillonitas y caolinitas.

5 El componente (C) puede ser usado como el puro por lo menos un mineral de arcilla. Preferiblemente el componente (C) es usado como piedra que contiene el por lo menos un mineral de arcilla, dado el caso también como mezcla con otros minerales concomitantes, como por ejemplo mica, cuarzo, feldespato, pirita y/o calcita. Las piedras que contienen el por lo menos un mineral de arcilla son conocidas por los expertos y son por ejemplo caolín y bentonita.

10 Si por ello el componente (C) es usado como piedra, entonces el componente (C) es elegido preferiblemente de entre el grupo consistente en caolín y bentonita. Por ello, es objetivo de la presente invención también un material compuesto, en el cual el componente (C) es elegido de entre el grupo consistente en caolín y bentonita.

El caolín es conocido como tal por los expertos. El componente principal del caolín es el mineral caolinita. Además, el caolín puede contener aún otros minerales. En el marco de la presente invención se entienden bajo la denominación "caolín" además también las variantes de caolín activadas térmicamente, como por ejemplo metacaolín.

15 La bentonita es así mismo conocida por los expertos. El componente principal de la bentonita es montmorillonita. Además, la bentonita puede contener adicionalmente por ejemplo cuarzo, mica, feldespato, pirita o calcita.

Componente (D)

De acuerdo con la invención, el componente (D) es por lo menos un aglutinante orgánico.

En el marco de la presente invención "por lo menos un aglutinante orgánico" significa tanto exactamente un aglutinante orgánico, como también una mezcla de dos o varios aglutinantes orgánicos.

20 Los conceptos "componente (D)" y "por lo menos un aglutinante orgánico" son usados como sinónimos en el marco de la presente invención y por ello poseen el mismo significado.

25 Para los aglutinantes orgánicos (componente (D)) se diferencia entre aglutinantes orgánicos que curan por vía puramente física y aquellos que curan mediante reacción química. Los aglutinantes orgánicos que curan por vía puramente física son soluciones de polímeros en solventes orgánicos y/o agua. El curado ocurre entonces mediante eliminación del agua y/o el solvente orgánico, usualmente por evaporación. Los aglutinantes orgánicos curables por reacciones químicas son compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos con grupos mutuamente reactivos por vía química, que son incorporados en el material compuesto en forma pura o como solución en agua o en un solvente adecuado. Los grupos reactivos cuidan entonces mediante una reacción química, que el aglutinante orgánico cure en un intervalo de tiempo de pocas horas hasta 30 días, hasta estructuras poliméricas. El aglutinante orgánico puede ser usado al respecto como sistema de un componente o como sistema de dos o varios componentes. Para sistemas de un componente, los compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos con grupos mutuamente reactivos por vía química, están presentes simultáneamente en el sistema. La activación para la reacción de los grupos mutuamente reactivos por vía química ocurre entonces mediante un mecanismo de conexión o desencadenamiento, por ejemplo mediante cambio del valor de pH, mediante irradiación con luz de onda corta, mediante suministro de calor o mediante oxidación con oxígeno del aire. Para sistemas de dos o varios componentes, los compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos con grupos mutuamente reactivos por vía química, están primero presentes en forma separada. Justo mediante mezcla de los componentes es activado el aglutinante orgánico y puede tener lugar la estructuración de peso molecular, mediante reacciones químicas. Evidentemente, puede tener efecto también combinación de curado físico y curado mediante reacción química en el aglutinante orgánico.

40 Los aglutinantes orgánicos adecuados son conocidos por los expertos, por ejemplo pueden usarse poliuretanos, poliureas, poliacrilatos, poliestirenos, copolímeros de poliestireno, polivinilacetatos, poliéteres, resinas alquídicas o resina de epóxido. Los aglutinantes orgánicos son diferentes del polímero (A) termosensible y no exhiben LCST.

45 Como aglutinantes orgánicos que curan por vía física son adecuadas dispersiones acuosas, por ejemplo dispersiones de acrilato, dispersiones de etilvinilacetato, dispersiones de poliuretano o dispersiones de estireno butadieno. Como sistemas de un componente que curan por vía química son adecuados por ejemplo poliuretanos o resinas alquídicas. Como sistemas de dos o varios componentes que curan por vía química pueden usarse por ejemplo resinas de epóxido, poliuretanos, poliureas. Los aglutinantes orgánicos, que pueden exhibir una combinación de curado físico y curado mediante reacción química, son por ejemplo dispersiones de acrilato que tienen entrecruzamiento posterior o dispersiones de resina alquídica que tienen entrecruzamiento posterior.

50 Los aglutinantes orgánicos que curan por vía física son usualmente aglutinantes que curan mediante reacción química, formadores de película, que curan usualmente mediante entrecruzamiento.

Los aglutinantes orgánicos pueden ser usados de modo que en la fabricación del material compuesto curado, así mismo es posible que el componente (D) sea usado en forma curada, por ejemplo como material compacto o en forma de espuma.

Fabricación del material compuesto

El material compuesto de acuerdo con la invención puede ser fabricado de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos. Preferiblemente el material compuesto de acuerdo con la invención es fabricado mediante un procedimiento, que comprende las etapas:

- 5 a) Preparación de una mezcla (M), que contiene el por lo menos un polímero (A) termosensible,
- b) combinación de la mezcla (M) con el componente (B) para obtener el material compuesto.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

- a) preparación de una mezcla (M), que contiene el por lo menos un polímero (A) termosensible,
- 10 b) combinación de la mezcla (M) con el componente (B) para obtener el material compuesto.

La mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene el componente (A). Además, la mezcla (M) puede contener otros componentes. La mezcla (M) contiene adicionalmente un componente (C) por lo menos un mineral de arcilla.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene adicionalmente por lo menos un mineral (C) de arcilla.

- 15 Es objetivo de la presente invención además un procedimiento para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con la invención, que comprende las etapas

- a) preparación de una mezcla (M), que contiene el por lo menos un polímero (A) termosensible,
- b) combinación de la mezcla (M) con el componente (B) para obtener el material compuesto,

en el que la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene adicionalmente por lo menos un mineral (C) de arcilla.

- 20 Para el componente (C) contenido adicionalmente en la mezcla (M) son válidas de modo correspondiente las realizaciones y preferencias descritas anteriormente para el dado el caso componente (C) presente en el material compuesto.

- 25 La mezcla (M) preparada de la etapa a) contiene adicionalmente por lo menos un mineral (C) de arcilla, entonces la mezcla (M) contiene por ejemplo en el intervalo de 10 a 99,5 % en peso del componente (A) y en el intervalo de 0,5 a 90 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso la mezcla (M).

Preferiblemente la mezcla (M) contiene entonces en el intervalo de 50 a 99 % en peso del componente (A) y en el intervalo de 1 a 50 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso la mezcla (M).

- 30 En particular preferiblemente la mezcla (M) contiene entonces en el intervalo de 70 a 95 % en peso del componente (A) y en el intervalo de 5 a 30 % en peso del componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A) y (C), preferiblemente referido a la totalidad del peso la mezcla (M).

- 35 La mezcla (M) contiene el por lo menos un polímero (A) termosensible preferiblemente en forma de partículas, así mismo contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla preferiblemente en forma de partículas. Las partículas del por lo menos un polímero (A) termosensible exhiben por ejemplo un valor D50 en el intervalo de 200 nm a 5 mm, las partículas del por lo menos un mineral (C) de arcilla exhiben por ejemplo un valor D50 en el intervalo de 50 nm a 3 mm, determinado mediante dispersión de luz y/o tamización.

- 40 Preferiblemente las partículas del por lo menos un polímero (A) termosensible exhiben un valor D50 en el intervalo de 300 nm a 4 mm y las partículas del por lo menos un mineral (C) de arcilla exhiben un valor D50 en el intervalo de 50 nm a 1 mm, determinado mediante dispersión de luz y/o tamización.

En particular preferiblemente las partículas del por lo menos un polímero (A) termosensible exhiben un valor D50 en el intervalo de 500 nm a 3 mm y las partículas del por lo menos un mineral (C) de arcilla exhiben un valor D50 en el intervalo de 100 nm a 0,5 mm, determinado mediante dispersión de luz y/o tamización.

- 45 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene el por lo menos un polímero (A) termosensible en forma de partículas y contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla en forma de partículas, en la cual las partículas del por lo menos un polímero (A) termosensible exhiben un valor D50 en el intervalo de 200 nm a 5 mm y las partículas del por lo menos un mineral (C) de arcilla exhiben un valor D50 en el intervalo de 50 nm a 3 mm, determinado mediante dispersión de luz y/o tamización.

Se entiende por "valor D50" al tamaño de partícula en el cual 50 % en volumen de las partículas, referido a la totalidad

del volumen de las partículas, es inferior o igual que el valor D50 y 50 % en volumen de las partículas, referido a la totalidad del volumen de las partículas, es mayor que el valor D50.

Además, la mezcla (M) contiene por lo menos un agente dispersante. Como agente dispersante se prefiere agua.

5 Preferiblemente la mezcla (M) no contiene agua, en particular preferiblemente la mezcla (M) no contiene agente dispersante.

Además, se prefiere que la mezcla (M) preparada en la etapa a) esté seca.

10 En el marco de la presente invención, se entiende por "seca", que la mezcla (M) contiene menos que 10 % en peso, preferiblemente menos que 5 % en peso y de modo particular preferiblemente menos que 3 % en peso de agua, en particular preferiblemente la mezcla (M) contiene menos que 10 % en peso, preferiblemente menos que 5 % en peso y en particular preferiblemente menos que 3 % en peso agente dispersante, referido en cada caso a la totalidad del peso la mezcla (M).

15 La mezcla (M) puede ser preparada en la etapa a) de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos. Preferiblemente la mezcla (M) es preparada en la etapa a) mediante polimerización de por lo menos un monómero elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres o fosfoésteres. En la polimerización del por lo menos un monómero se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible.

20 De modo particular preferiblemente la mezcla (M) es preparada en la etapa a) mediante polimerización de por lo menos un monómero elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas y viniléteres.

Estas polimerizaciones son conocidas por los expertos y son por ejemplo polimerizaciones, poliadiciones o policondensaciones por radicales.

25 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende una polimerización de por lo menos un monómero, elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres, en la que se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible.

30 En el marco de la presente invención, se entiende por (met)acrilatos, tanto acrilatos, como también metacrilatos. Los (met)acrilatos adecuados son conocidos como tales por los expertos y son elegidos por ejemplo de entre el grupo consistente en metil-2-isobutiracrilato, 2-(dimetilamino)etilmetacrilato, 2-(2-etoxietoxi)etilacrilato, 2-(2-metoxietoxi)etilmetacrilato, 2-hidroxietilmetacrilato y 2-hidroxipropilacrilato.

35 En el marco de la presente invención, el concepto de (met)acrilamidas comprende tanto acrilamidas como también metacrilamidas. Las (met)acrilamidas adecuadas son elegidas por ejemplo de entre el grupo consistente en N-(n-propil)acrilamida, N-isopropilacrilamida, N-(n-propil)metacrilamida, N-isopropilmetacrilamida, N-(L)-1-hidroximetilpropilmetacrilamida, N-N-dietilacrilamida, N,N-etilmetacrilamida y N-ciclopropilacrilamida.

En el marco de la presente invención, el concepto de (met)acriloilpirrolidinas comprende tanto acriloilpirrolidinas como también metacriloilpirrolidinas. Las (met)acriloilpirrolidinas preferidas son N-acriloilpirrolidinas.

En el marco de la presente invención se entiende por (met)acriloilpiperidinas tanto acriloilpiperidinas como también metacriloilpiperidinas. Las (met)acriloilpiperidinas preferidas son N-acriloilpiperidinas.

40 Las N-vinilamidas adecuadas son conocidas como tales por los expertos y son por ejemplo N-vinilpropilacetamida o N-vinilisobutiramida.

Las oxazolinas adecuadas son así mismo conocidas por los expertos y son elegidas por ejemplo de entre el grupo consistente en 2-(n-propil)-2-oxazolona y 2-isopropil-2-oxazolona.

45 Las viniloxazolidonas adecuadas son así mismo conocidas por los expertos. Una viniloxazolidona preferida es N-vinil-5-metil-2-oxazolidona.

Las vinilcaprolactonas adecuadas son así mismo conocidas por los expertos como vinilcaprolactamas.

Los óxidos de alquileo adecuados son así mismo conocidos por los expertos y son elegidos por ejemplo de entre el grupo consistente en óxido de etileno y óxido de propileno.

50 Los viniléteres adecuados son así mismo conocidos por los expertos y son elegidos por ejemplo de entre el grupo consistente en metilviniléter, 2-metoxietilviniléter, 2-etoxietilviniléter, 2-(2-etoxi)etoxietilviniléter y 4-hidroxibutilviniléter.

Los fosfoésteres adecuados son conocidos por los expertos y son por ejemplo 2-etoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano y 2-isopropoxi-2-oxo-1,3,2-dioxafosfolano.

Si el por lo menos un polímero (A) termosensible es un copolímero, se entiende por sí mismo que para la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) adicionalmente al por lo menos un monómero, se usa por lo menos un comonomero.

- 5 Tales comonomeros son conocidos por los expertos y son por ejemplo estireno, metilestireno, alquil C₁-C₆-acrilatos, divinilbenceno, diacrilatos, preferiblemente en base a dioles C₂ a C₆, N,N-metilenbisacrilamida o cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetilamonio.

Si la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene adicionalmente un componente (C), entonces se prefiere que la polimerización del por lo menos un monómero ocurra en presencia del por lo menos un mineral (C) de arcilla.

- 10 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende una polimerización de por lo menos un monómero, elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres, en la que se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible, en presencia del por lo menos un mineral (C) de arcilla.
- 15 La polimerización del por lo menos un monómero puede ocurrir de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos. Los procedimientos adecuados para la polimerización del por lo menos un monómero son por ejemplo una polimerización, una poliadición o una policondensación por radicales.

Preferiblemente la polimerización ocurre mediante polimerización por radicales en presencia de un iniciador.

Preferiblemente la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende las siguientes etapas

- 20 a1) preparar una primera dispersión, que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, un agente dispersante, elegido de entre el grupo consistente en agua y un solvente orgánico y por lo menos un monómero, elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres,
- 25 a2) polimerización en la primera dispersión del por lo menos un monómero presente en la primera dispersión preparada en la etapa a1), en la que se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible, para obtener una segunda dispersión que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante elegido de entre el grupo consistente en agua y un solvente orgánico y el por lo menos un polímero (A) termosensible,
- a3) secado de la segunda dispersión obtenida en la etapa a2) para obtener la mezcla (M).

- 30 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende las siguientes etapas:

- 35 a1) preparar una primera dispersión, que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, un agente dispersante, elegido de entre el grupo consistente en agua y un solvente orgánico y por lo menos un monómero elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres,
- 40 a2) polimerización en la primera dispersión del por lo menos un monómero presente en la primera dispersión, preparado en la etapa a1), en la que se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible, para obtener una segunda dispersión, que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante y el por lo menos un polímero (A) termosensible,
- a3) secado de la segunda dispersión obtenida en la etapa a2), para obtener la mezcla (M).

En el marco de la presente invención "un agente dispersante" significa tanto exactamente un agente dispersante como también una mezcla de dos o varios agentes dispersantes.

- 45 El agente dispersante es elegido de acuerdo con la invención de agua y solventes orgánicos, preferiblemente el agente dispersante es agua.

- Como solventes orgánicos que pueden ser usados como agentes dispersantes, son adecuados todos los solventes orgánicos conocidos por los expertos. Se prefieren solventes orgánicos de bajo punto de ebullición, en los que se entiende por "solventes orgánicos con bajo punto de ebullición" los solventes orgánicos que exhiben una temperatura de ebullición de < 140 °C. Tales solventes orgánicos son conocidos por los expertos y son elegidos por ejemplo de
- 50 entre el grupo consistente en metanol, etanol, tolueno, tetrahidrofurano, xileno, etiléster y butilacetato.

Preferiblemente en la etapa a1) se prepara una primera dispersión que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante y por lo menos un monómero elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos,

(met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas y viniléteres.

5 La primera dispersión preparada en la etapa a1) contiene por ejemplo en el intervalo de 0,5 a 30 % en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, en el intervalo de 40 a 94,5 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 5 a 59,5 % en peso del por lo menos un monómero, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante y el por lo menos un monómero, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la primera dispersión.

10 Preferiblemente la primera dispersión contiene en el intervalo de 0,5 a 20 % en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, en el intervalo de 50 a 89,5 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 10 a 49,5 % en peso del por lo menos un monómero, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un monómero, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la primera dispersión.

15 De modo particular preferiblemente, la primera dispersión contiene en el intervalo de 0,5 a 15 % en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, en el intervalo de 60 a 84,5 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 15 a 39,5 % en peso del por lo menos un monómero, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un monómero, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la primera dispersión.

Además, la primera dispersión puede contener componentes adicionales. Tales componentes adicionales son por ejemplo iniciadores o comonomeros al por lo menos un monómero.

20 Los iniciadores adecuados son conocidos como tales por los expertos y son elegidos adecuados para el por lo menos un monómero. Son iniciadores adecuados por ejemplo peroxodisulfato de amonio (APS), peroxodisulfato de potasio (KPS), aza-diisobutironitrilo (AIBN), dibenzoilperóxido (DBPO) o N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina (TEMEDA).

25 La primera dispersión contiene al por lo menos un monómero usualmente disuelto en el agente dispersante. Si en la dispersión están presentes componentes adicionales, entonces usualmente estos están así mismo disueltos en el agente dispersante. El por lo menos un mineral (C) de arcilla está usualmente suspendido en la solución del agente dispersante y el por lo menos un monómero así como dado el caso los componentes adicionales. El agente dispersante con el por lo menos un monómero disuelto y dado el caso los componentes adicionales forman entonces el medio de dispersión, también denominado fase continua, el por lo menos un mineral (C) de arcilla forma la fase dispersa, también denominada fase interna.

30 El por lo menos un mineral (C) de arcilla puede estar presente en la primera dispersión en la etapa a1) en estado hinchado o no hinchado. Preferiblemente el por lo menos un mineral (C) de arcilla en está presente en estado hinchado.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual el por lo menos un mineral (C) de arcilla en la primera dispersión en la etapa a1) está presente en estado hinchado.

35 Además, se prefiere que para la preparación de la primera dispersión en la etapa a1), primero se hinche en agua el por lo menos un mineral (C) de arcilla y a continuación a esta dispersión, que contiene agua y el por lo menos un mineral (C) de arcilla hinchado, se añadan el por lo menos un monómero así como dado el caso los componentes adicionales.

40 Además, es posible que para la preparación de la primera dispersión en la etapa a1) primero se hinche en agua el por lo menos un mineral (C) de arcilla y a continuación se añada el por lo menos un mineral (C) de arcilla hinchado al agente dispersante, al por lo menos un monómero así como dado el caso los componentes adicionales.

En la etapa a2) se polimeriza en la primera dispersión el por lo menos un monómero presente en la primera dispersión preparada en la etapa a1). Al respecto, se obtiene el por lo menos un polímero (A) termosensible obteniendo una segunda dispersión, que contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante y el por lo menos un polímero (A) termosensible.

45 La polimerización del por lo menos un monómero para obtener el por lo menos un polímero (A) termosensible es conocida como tal por los expertos.

La segunda dispersión obtenida en la etapa a2) contiene el por lo menos un mineral (C) de arcilla, el agente dispersante y el por lo menos un polímero (A) termosensible.

50 Por ejemplo, la segunda dispersión contiene en el intervalo de 0,5 a 30 % en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, en el intervalo de 40 a 94,5 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 5 a 59,5 % en peso del por lo menos un polímero (A) termosensible, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un polímero (A) termosensible, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la segunda dispersión.

Preferiblemente, la segunda dispersión contiene en el intervalo de 1 a 20 % en peso del por lo menos un mineral (C)

de arcilla, en el intervalo de 49,5 a 94 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 5 a 49,5 % en peso del por lo menos un polímero (A) termosensible, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un polímero (A) termosensible, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la segunda dispersión.

5 De modo particular preferiblemente la segunda dispersión contiene en el intervalo de 1 a 15 % en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, en el intervalo de 59,5 a 94 % en peso del agente dispersante y en el intervalo de 5 a 39,5 % en peso del por lo menos un polímero (A) termosensible, referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un polímero (A) termosensible, preferiblemente referido a la totalidad del peso de la segunda dispersión.

10 Además, la segunda dispersión contiene usualmente aun los componentes adicionales, que estaban presentes en la primera dispersión. Además, es posible que la segunda dispersión contenga aun residuos del por lo menos un monómero.

15 La suma de los porcentajes en peso del por lo menos un mineral (C) de arcilla, del agente dispersante y del por lo menos un polímero (A) termosensible, así como dado el caso los componentes adicionales presentes en la segunda dispersión da como resultado usualmente 100 % en peso.

Cuando la segunda dispersión contiene componentes adicionales, usualmente éstos están presentes disueltos en el agente dispersante.

20 El por lo menos un mineral (C) de arcilla y el por lo menos un polímero (A) termosensible están presentes usualmente en la segunda dispersión suspendidos en el agente dispersante. El agente dispersante forma entonces el medio de dispersión, también denominado fase continua, el por lo menos un mineral (C) de arcilla y el por lo menos un polímero (A) termosensible forman la fase dispersa, también denominada fase interna.

25 El por lo menos un mineral (C) de arcilla y el por lo menos un polímero (A) termosensible pueden estar presentes separados uno de otro en la segunda dispersión. Así mismo, es posible y preferido de acuerdo con la invención, que el por lo menos un mineral (C) de arcilla y el por lo menos un polímero (A) termosensible estén presentes como mezcla en la segunda dispersión.

Si el por lo menos un mineral (C) de arcilla y el por lo menos un polímero (A) termosensible están presentes como mezcla, entonces se prefiere que el por lo menos un polímero (A) termosensible sea aplicado sobre la superficie del por lo menos un mineral de arcilla y/o que el por lo menos un mineral (C) de arcilla sea aplicado sobre la superficie del por lo menos un polímero (A) termosensible.

30 De acuerdo con la invención, se prefiere además que el por lo menos un mineral (C) de arcilla esté presente en estado hinchado durante la polimerización en la etapa a2).

Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual el por lo menos un mineral (C) de arcilla está presente en estado hinchado durante la polimerización en la etapa a2).

En la etapa a3) se seca la segunda dispersión obtenida en la etapa a2), para obtener la mezcla (M).

35 La segunda dispersión obtenida en la etapa a2) puede ser secada de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos. Por ejemplo secado por atomización, centrifugación, secado a temperatura ambiente, al vacío o a temperaturas elevadas. Evidentemente, son posibles también combinaciones. Preferiblemente la dispersión obtenida en la etapa a2) es secada mediante secado por atomización.

40 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual en la etapa a3) mediante secado por atomización se seca la segunda dispersión, para obtener la mezcla (M).

Por ello, se prefiere que la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprenda un secado por atomización del por lo menos un polímero (A) termosensible, en presencia del por lo menos un mineral (C) de arcilla.

45 Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende un secado por atomización del por lo menos un polímero (A) termosensible en presencia del por lo menos un mineral (C) de arcilla.

Los procedimientos para el secado por atomización son conocidos como tales por los expertos.

En la etapa b) se combina la mezcla (M) con el componente (B) para obtener el material compuesto. La mezcla (M) puede ser combinada con el componente (B) de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos.

50 Por ejemplo pueden combinarse mutuamente la mezcla (M) y el componente (B) secos, así mismo, es posible que se disperse previamente en agua la mezcla (M) y/o que se mezcle primero el componente (B) con agua y entonces se mezclen mutuamente. Esta forma de realización es preferida.

Usualmente primero se mezcla con agua el componente (B) para el uso como material de construcción, en particular como aglutinante, a continuación se vierte por ejemplo en el molde, se aplica como revoque sobre una pared y/o se introduce en espacios intermedios en paredes de ladrillo. Entonces se cura el componente (B), en lo cual fragua y solidifica. Por ello, de acuerdo con la invención se prefiere que en la etapa b) se combine la mezcla (M) con el componente (B) y agua, para obtener una mezcla. Esta mezcla es entonces curada para obtener el material compuesto.

Como se describió previamente, se entiende por "fraguado" y "curado" la transición del estado líquido al sólido, en lo cual la transición al estado sólido es atribuible a reacciones químicas. Para el experto, es claro que por ello el material compuesto puede contener el componente (B) y dado el caso también los componentes (A) y (C) en forma curada y por ello en forma que ha reaccionado.

La combinación de la mezcla (M) con el componente (B) y el agua puede ocurrir de acuerdo con todos los procedimientos conocidos por los expertos.

Por ejemplo es posible combinar previamente primero la mezcla (M) con el componente (B), en cada caso secos, y a continuación combinar esta mezcla previa con agua, para obtener la mezcla.

Además, es posible que la mezcla (M) sea añadida seca a una mezcla que ya contiene el componente (B) y agua.

Así mismo, es posible que la mezcla (M) esté presente como dispersión en agua y el componente (B) esté presente como mezcla en agua y entonces se mezclen éstas. En esta forma de realización, usualmente no se ejecuta la etapa a3) descrita anteriormente, por consiguiente el secado de la segunda dispersión obtenida en la etapa a2) para obtener la mezcla (M). En lugar de ello, preferiblemente se mezcla directamente la segunda dispersión con el componente (B) como mezcla con agua.

Además, es posible que la mezcla (M) esté presente como dispersión en agua y entonces mezclar esta dispersión con el componente (B), que está seco, para obtener la mezcla. A esta mezcla puede añadirse entonces dado el caso más agua. En esta forma de realización, usualmente no se ejecuta la etapa a3) descrita anteriormente, por consiguiente el secado de la segunda dispersión obtenida en la etapa a2), para obtener la mezcla (M). En lugar de ello preferiblemente se mezcla directamente la segunda dispersión con el componente (B) seco.

Si la mezcla (M) es usada como dispersión en agua, por consiguiente preferiblemente se usa la segunda dispersión y en una forma preferida de realización la mezcla (M) contiene el componente (C), entonces se prefiere que el componente (C) esté presente en la etapa b) en estado hinchado.

Por ello, es objetivo de la presente invención también un procedimiento en el cual la mezcla (M) contiene el componente (C) y el componente (C) presente en la mezcla (M), está en estado hinchado en la etapa b).

Una vez la mezcla (M), el componente (B) y el agua ha sido mezclados, puede curarse la mezcla obtenida para obtener el material compuesto.

Uso del material compuesto

El material compuesto de acuerdo con la invención puede ser usado en particular en ámbitos en los cuales es necesario un enfriamiento externo o interno y/o en los cuales debiera regularse la humedad del aire. Preferiblemente el material compuesto de acuerdo con la invención es usado para el enfriamiento de edificios o de instalaciones exteriores. Para ello puede aplicarse el material compuesto de acuerdo con la invención sobre la pared exterior o incorporarse en fachadas para enfriar las paredes exteriores de edificios. Otra posibilidad de uso se encuentra en el interior de edificios, aquí el material compuesto puede ser usado para el enfriamiento y el manejo de la humedad de espacios interiores. Otra posibilidad de aplicación se refiere al enfriamiento de instalaciones exteriores. Para ello el material compuesto de acuerdo con la invención puede ser incorporado en coberturas de pisos o calles, en techos, en elementos de construcción o en paredes divisorias. Otra posibilidad de aplicación se refiere al enfriamiento de instalaciones y agregados eléctricos, de baterías o acumuladores, de estaciones de infraestructura y almacenes, que son operados de manera independiente y/o para la regulación de la humedad del aire en espacios interiores de edificios o de instalaciones exteriores.

El material compuesto de acuerdo con la invención es usado por consiguiente preferiblemente para el enfriamiento de edificios, de espacios interiores, de agregados eléctricos, de baterías o de acumuladores, de instalaciones exteriores, de fachadas exteriores y/o para la regulación de la humedad del aire en espacios interiores de edificios.

Por ello, es objetivo de la presente invención también el uso de una material compuesto para el enfriamiento de edificios, de espacios interiores, de agregados eléctricos, de baterías o de acumuladores, de instalaciones exteriores, de fachadas exteriores y/o para la regulación de la humedad del aire en espacios interiores de edificios.

Existe la noción de que los materiales compuestos de acuerdo con la invención absorben agua por debajo de la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del componente (A). Por ejemplo los materiales compuestos de acuerdo con la invención absorben tanta agua que la relación en peso del agua absorbida al material compuesto está en el

intervalo de 5 a 100 hasta 300 a 100, preferiblemente en el intervalo de 10 a 100 hasta 200 a 100 y en particular preferiblemente en el intervalo de 20 a 100 hasta 100 a 100.

5 El agua que es absorbida por el material compuesto puede ser absorbida por ejemplo del ambiente, usualmente como lluvia o como humedad del aire. así mismo, es posible humedecer el material compuesto de manera focalizada con agua. Preferiblemente el material compuesto absorbe el agua del ambiente.

10 Cuando la temperatura se eleva a la temperatura crítica inferior de solución (LCST) del componente (A) o por encima de ella, entonces el material compuesto emite el agua, que mediante fuerzas capilares se distribuye de manera uniforme en el por lo menos un material inorgánico de construcción del material compuesto y por la elevada superficie hace posible una evaporación óptima del agua. El calor de evaporación necesario para ello es retirado del ambiente, con ello el material compuesto se enfría y con ello también el ambiente adyacente.

A continuación, mediante ejemplos, se ilustra en más detalle la presente invención.

Ejemplos

Preparación de una mezcla (M) de los componentes (A) y (C)

Se usaron los siguientes componentes:

15 Monómeros:

N-isopropilacrilamida (NiPAAM) de Wako Chemicals y de TCI Chemicals
N,N'-metilenbisacrilamida (BIS) de AppliChem y Merck KGaA
solución de cloruro de [3-(metacriloilamino)propil]trimetil amonio (MAPTAC; 50 % en peso en agua) de ABCR GmbH

Mineral de arcilla:

20 Bentonita de sodio: EXM757 de Süd-Chemie

Iniciadores:

N,N,N',N'-tetrametiletildiamina (TEMEDA) de ABCR GmbH
Peroxodisulfato de potasio (KPS) de Fluka
Peroxodisulfato de amonio (APS) de Grüssing GmbH Analytica

25 Se hinchó bentonita de sodio (162 g, 113 mmol de sodio) en agua desionizada (2 l). A continuación se añadió más agua desionizada, de modo que la dispersión tenía en total un volumen de 12 litros. A la dispersión se añadió NiPAAM (1.000 g, 8.840 mmol), BIS (50 g, 324 mmol, 5 % en peso referido a NiPAAM) y MAPTAC (50 g de una solución al 50 % en peso en agua, 113 mmol, 5 % en peso referidos a NiPAAM), para obtener la primera dispersión. Después de eliminar los gases con nitrógeno, se calentó la primera dispersión a 80 °C y se añadió KPS (20 g, 74 mmol, 2 % en peso referido a NiPAAM), para iniciar la polimerización de los monómeros. La polimerización fue ejecutada a 80 °C por 6 horas. Después del enfriamiento se añadieron 5 litros de agua desionizada, para reducir la viscosidad de la segunda dispersión obtenida. Las partículas obtenidas de la mezcla (M) en la segunda dispersión tenían un diámetro en el intervalo de 1 a 2 mm. La fracción de agua de la segunda dispersión estuvo en 90 % en peso, referida a la totalidad del peso de la segunda dispersión.

35 A continuación se secó la segunda dispersión de acuerdo con diferentes procedimientos.

a) secado por atomización de la segunda dispersión

40 Para el secado por atomización se usó un secador por atomización Nubilos® LTC-ME de laboratorio. Se ajustó la temperatura de entrada a 165 °C, la temperatura de salida fue regulada a 85 a 90 °C mediante la segunda dispersión inyectada. La segunda dispersión fue atomizada mediante una boquilla de dos componentes (diámetro de 2 mm) con aire a presión (500 kPa). La humedad residual de la mezcla (M) obtenida estuvo en 3 % en peso. La mezcla (M) obtenida mediante secado por atomización es denominada en lo sucesivo como (M-S).

b) centrifugación y subsiguiente secado a temperatura ambiente

45 La segunda dispersión obtenida fue sometida a centrifugación en una centrífuga CEPA LS de laboratorio con una bolsa de filtro de poliamida con 4.200 rpm. A continuación se secó por 5 días a temperatura ambiente la mezcla obtenida y finalmente se molió. La humedad residual de la mezcla (M) estuvo en 6 % en peso. La mezcla (M) obtenida mediante centrifugación y subsiguiente secado a temperatura ambiente es denominada en lo sucesivo como (M-Z).

50 Para la determinación de la morfología de las partículas presentes en M-S y M-Z se analizaron las partículas mediante Microscopía de Electrones de Barrido Ambiental (ESEM 2020 de la compañía ElectroScan), equipado con un detector GSED (detector electrónico secundario de gases). En las figuras 1a y 1b para (M-S) y 2a y 2b para (M-Z) se muestran los resultados.

Se reconoce que mediante el secado por atomización (figuras 1a y 1b) se obtienen partículas claramente más pequeñas con un diámetro de aproximadamente 100 µm, en comparación con partículas sometidas a centrifugación y a continuación secadas, cuyo diámetro está en aproximadamente 300 µm (figuras 2a y 2b). Las partículas del mineral de arcilla están dispuestas en la superficie del polímero termosensible.

5 Material compuesto

Para la fabricación del material compuesto y de los materiales de comparación, se usaron los siguientes componentes.

Mezcla (M):

M-S (secada por atomización)

Componente (B)

10 B-a: cemento Portland, CEM I 52,5, compañía Schwenk, Mergelstetten

B-b: mortero de cemento: 11 g de cemento Portland, 32,9 g de arena de recargo (arena estándar EN 196-1) y 6,1 g de agua

B-c: aglutinante de yeso: 50 g de α-hemihidrato de aglutinante de yeso (Knauf A4FF AHH), 45 g de agua y 0,3 g de estabilizante/espesante Starvis® S 3911 F (BASF)

15 B-d: mortero de geopolímero: 11,1 g de metacaolín (Metamax, BASF SE), 25 g de arena de cuarzo BCS 319 (Strobel Quarzsand GmbH), 14 g de vidrio soluble de potasio K45 M (compañía Woellner, Ludwigshafen) y 6 g de agua

Para la fabricación de un material compuesto que contiene el componente B-a, se mezcló la mezcla (M) seca con el componente B-a seco, a continuación se añadió agua, se mezcló una vez más, se colocó la mezcla en un molde redondo de madera con diámetro de 4 cm y una altura de 2 cm y se curó por 24 horas a temperatura ambiente el material compuesto. A continuación se retiró el material del molde y mediante esmerilado de las superficies de los dos lados planos del disco, se llevó el espesor a 1 cm. Estos discos redondos fueron usados como cuerpos de muestra en las mediciones descritas a continuación.

20

En la tabla 1 se indican las cantidades usadas de componente B-a, agua y la mezcla (M).

Tabla 1:

Ejemplo	Cemento (B-a) [g]	Agua [ml]	M-S [g]	M-S [% en peso referido al cemento]	Componente (A) referido al material compuesto (% en peso)
V1	30	15	-	-	0
V2	30	15	0,3	1	0,9
V3	30	20	1,5	5	4,2
B4	30	50	3,0	10	7,9
B5	24	55	7,9	30	21,6
B6	20	60	10	50	29,1
B7	15	60	9,0	60	32,7
B8	7,5	60	5,6	75	37,3
V18	7,5	60	8,5	113	46,3
V19	6	60	10	167	54,5

25

A continuación se pesaron los cuerpos de muestra fabricados como se describió anteriormente, entonces se colocaron en agua desionizada y se retiraron después de 2 horas así como después de 24 horas y se pesaron. La absorción de agua, determinada como promedio del valor de cuatro mediciones, correspondió al respecto a la ganancia de peso

después de dejar drenar los cuerpos de muestra, restando el peso seco original de la muestra. El contenido de agua del cuerpo de muestra fue entonces referido a la totalidad del peso de la muestra, calculado en % en peso.

En la tabla 2 se indica el contenido de agua de los diferentes cuerpos de muestra.

Tabla 2

	Contenido de agua después de 2h [% en peso]	Contenido de agua después de 24h [% en peso]
V1	22	33
V2	23	36
V3	28	45
B4	35	50
B5	51	75
B6	54	72
B7	52	70
B8	50	66

5

Para la evaluación de la idoneidad de los materiales compuestos para el enfriamiento, en particular de edificios, es de la mayor importancia la velocidad de absorción de agua y con ello el contenido de agua después de 2 horas. Los materiales adecuados para el enfriamiento tienen que absorber en corto tiempo una cantidad tan grande como sea posible de agua, para poder ser usados de manera eficiente para el enfriamiento.

10 Se reconoce que los materiales comparativos en ejemplos V1 a V3 comparativos muestran una absorción de agua claramente menor, comparada con los materiales compuestos de acuerdo con la invención de los ejemplos B4 a B8. Además, se reconoce que el aumento del contenido de agua después de dos horas tiene correlación con la fracción de la mezcla (M) en el material compuesto y que para los ejemplos B5 y B6 se alcanza un máximo en la capacidad de absorción.

15 Los materiales compuestos de los ejemplos V18 y V19 comparativos no tenían estabilidad de forma y se desintegraron por hinchamiento en agua. Por consiguiente no se obtuvieron cuerpos moldeados utilizables.

Enfriamiento pasivo

20 Para la determinación del comportamiento de enfriamiento pasivo se colocaron los cuerpos de muestra fabricados como se describió anteriormente, en un ángulo de 40 ° y con una separación de 35 cm frente a una lámpara de infrarrojo (halógeno de 500 W). Sobre los cuerpos de muestra se condujo una corriente constante de aire con una velocidad de flujo de 0,1 m/s. Para la determinación del perfil de temperatura sobre la superficie de los materiales, se usó una cámara infrarroja.

Para determinar la modificación del contenido de agua, se colocaron los cuerpos de muestra sobre una balanza y se determinó el peso de los cuerpos de muestra, en función del tiempo.

25 Para determinar el efecto de enfriamiento de los materiales, se colocaron los cuerpos de muestra en cada caso sobre una placa cortada de una espuma dura de poliuretano (placa de aislamiento para pisos Kingspan^{MR} Therma TF70, dimensión 10 x 10 cm, espesor 3 cm) y entre las placas de espuma dura de poliuretano y los cuerpos de muestra se introdujo un medidor de temperatura, que determina la temperatura en el lado posterior de los cuerpos de muestra.

a) Temperatura de la superficie y contenido de agua

30 Se determinaron las temperaturas de superficie así como el contenido de agua del material compuesto de acuerdo con el ejemplo B6 y del material comparativo de acuerdo con el ejemplo V1 comparativo, en un intervalo de tiempo de 300 minutos. El contenido inicial de agua de las muestras (72 % en peso para B6 o 33 % en peso para V1, véase la tabla 2) fue al respecto ajustado a 100% y se hizo seguimiento a la pérdida porcentual de peso de ambas muestras a lo largo del tiempo.

La figura 3 muestra los resultados de estas pruebas.

Se reconoce que al inicio de la medición, la tasa de evaporación del agua en los dos ejemplos B6 y V1 es idéntica. Después de aproximadamente 30 minutos, del material compuesto de acuerdo con el ejemplo B6 sin embargo se evapora más agua. a lo largo de la totalidad del tiempo de medición, del material compuesto de acuerdo con el ejemplo B6 se evapora más agua comparado con el material comparativo de acuerdo con el ejemplo V1 comparativo, de modo que para el ejemplo B6 permanece un menor contenido porcentual de agua. Simultáneamente, el material compuesto B6 de acuerdo con la invención muestra, ocasionado por la mayor tasa de evaporación, una menor temperatura de la superficie y con ello un mayor efecto de enfriamiento. El mayor efecto de enfriamiento del material compuesto de acuerdo con la invención se basa en que puede absorber mayores cantidades de agua, pero libera entonces también esta agua de manera expedita. El material comparativo muestra este efecto de manera claramente menos pronunciada, además aquí el agua es liberada al ambiente de modo menos expedito.

b) Enfriamiento pasivo

Para la determinación del comportamiento de enfriamiento pasivo se determinó la temperatura de la superficie de los diferentes materiales compuestos, en un periodo de tiempo de 530 minutos. Antes de la medición, todas las muestras fueron hinchadas por 24 horas en agua desionizada (véase la tabla 2).

Al inicio de la medición se eleva muy fuertemente la temperatura de la superficie de todos los materiales. El material de acuerdo con el ejemplo V1 comparativo exhibe después de 90 minutos una temperatura de aproximadamente 55 °C, mientras los materiales compuestos de acuerdo con la invención exhiben sólo una temperatura de aproximadamente 33 °C a máximo 38 °C. Esta temperatura es mantenida para los materiales compuestos de acuerdo con la invención por 60 a 170 minutos. El efecto de enfriamiento, por consiguiente la duración de la preservación de la temperatura en el intervalo de 33 a máximo 38 °C tiene correlación directa con la fracción de mezclas (M) en los materiales compuestos. La meseta a la temperatura más baja es obtenida para el ejemplo B5.

c) Mediciones de dos capas

Como se describió anteriormente, se ejecutaron las mediciones de dos capas. La figura 5 muestra la temperatura (O) de superficie así como la temperatura (R) del lado posterior del material compuesto B4 y del material V1 comparativo durante el espacio de tiempo de medición de 960 min.

Se reconoce que tanto la temperatura de superficie como también la temperatura del lado posterior del material compuesto B4 de acuerdo con la invención son claramente inferiores a las respectivas temperaturas del material V1 comparativo. Por ello, con el material compuesto de acuerdo con la invención se alcanza un efecto de enfriamiento más alto que con el material comparativo.

Comportamiento de enfriamiento pasivo de los materiales compuestos que contienen componentes B-b a B-d

Para la fabricación de un material compuesto que contiene los componentes B-b a B-d, se mezcló la mezcla (M) seca con los componentes B-b, B-c o B-d secos. En cada caso se añadió tanta mezcla (M), que el material compuesto contenía 10 % en peso de la mezcla (M), referido al componente B. A continuación se añadió agua, se mezcló bien, se colocó la mezcla en un molde de madera con un diámetro de 4 cm y una altura de 3 cm y se curó el material compuesto por 12 horas a temperatura ambiente y 65% de humedad del aire así como por otras 12 horas a 50°C en la cámara de secado. A continuación se retiraron del molde los materiales compuestos y mediante esmerilado de las superficies de los dos lados planos del disco, se llevó el espesor a 2 cm. Estos discos redondos fueron usados como cuerpos de muestra en las mediciones descritas a continuación.

Se pesaron primero los cuerpos de muestra, entonces se colocaron en agua desionizada y se retiraron después de 24 horas y se pesaron una vez más. La absorción de agua, determinada como promedio del valor de cuatro mediciones, correspondió al respecto a la ganancia de peso después de dejar drenar los cuerpos de muestra, restando el peso seco original de la muestra. El contenido de agua del cuerpo de muestra fue entonces referido a la totalidad del peso de la muestra, calculado en % en peso.

En la tabla 3 se indica la composición de los materiales compuestos y contenido de agua después de 24 h

Tabla 3:

Ejemplo	Componente B	M-S [% en peso]	Contenido de agua después de 24h [% en peso]
V9	Mortero de cemento (B-b)	0	7,5
B10	Mortero de cemento (B-b)	10	33,6

(continuación)

Ejemplo	Componente B	M-S [% en peso]	Contenido de agua después de 24h [% en peso]
V11	Aglutinante de yeso (B-c)	0	60,5
B12	Aglutinante de yeso (B-c)	10	90,3
V13	Geopolímero de mortero (B-d)	0	21,9
B14	Geopolímero de mortero (B-d)	10	36,1

5 También aquí se reconoce que los materiales V9, V11 y V13 comparativos muestran una absorción de agua claramente inferior, comparados con los materiales compuestos de acuerdo con la invención de los ejemplos B10, B12 y B14.

10 Los materiales compuestos fueron investigados además respecto su comportamiento de enfriamiento pasivo. Para ello, de una placa de Aerogel de 40 x 40 x 2 cm con una baja conductividad térmica (0,019 W/mK, Slentex Aerogel, BASF Polyurethanes GmbH) se troquelaron perforaciones con un diámetro de 39 mm y en las perforaciones se aplicaron los cuerpos de muestra de los materiales compuestos B10, B12 y B14 así como de los cuerpos de muestra V9, V11 y V13 comparativos. La superficie del arreglo de ensayo fue expuesta a una lámpara de halógeno de 500 W y se observó el lado inferior con una cámara infrarroja, para determinar las temperaturas del lado posterior. Antes de la introducción en el Aerogel se hincharon completamente en agua por 24 horas los materiales compuestos, como se describió anteriormente. La duración de la exposición fue de 300 min., se determinaron las temperaturas de los lados posteriores de los patrones V9 y B10, V11 y B12 y V13 y B14 al final del tiempo de medición y se calculó la diferencia de temperatura entre los pares de valores. Al final de las mediciones, los materiales compuestos de acuerdo con la invención exhibieron en cada caso las temperaturas más bajas del lado posterior. En la tabla 4 se ven los resultados.

Tabla 4:

Ejemplo	Cuerpos de muestra en la comparación	Diferencia de temperatura (°C)
B15	V9 - B10	6,4
B16	V11 - B12	5,6
B17	V13 - B14	2,1

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto, que contiene los componentes
 - (A) por lo menos un polímero termosensible y
 - (B) por lo menos un material de construcción inorgánico
- 5 en edonde el material compuesto contiene adicionalmente un componente (C), por lo menos un mineral de arcilla, en donde el componente (A) tiene una temperatura crítica inferior de solución (LCST), en el que la temperatura crítica inferior de solución (LCST) está en el intervalo de 5 a 70 °C y en donde el componente (B) es elegido de entre el grupo consistente en aglutinantes que fraguan de modo hidráulico y aglutinantes que fraguan de modo no hidráulico, y en donde el componente (C) no es un aglutinante,
- 10 caracterizado porque el material compuesto contiene en el intervalo del 5 al 45 % en peso el componente (A), en el intervalo del 10 al 94,9 % en peso el componente (B) y en el intervalo del 0,1 al 45 % en peso el componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A), (B) y (C).
2. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el componente (A) es elegido de entre el grupo consistente en poli(met)acrilatos, poli(met)acrilamidas, poli(met)acriloilpirrolidinas, poli(met)acriloilpiperidinas, poli-N-vinilamidas, polioxazolinas, poliviniloxazolidonas, polivinilcaprolactonas, polivinilcaprolactamas, poliéteres, hidroxipropilcelulosas, poliviniléteres y polifosfoésteres.
- 15 3. Material compuesto de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque el componente (C) es elegido de entre el grupo consistente en montmorillonitas y caolinitas.
4. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material compuesto contiene en el intervalo del 10 al 40 % en peso el componente (A), en el intervalo del 20 al 89,5 % en peso el componente (B) y en el intervalo del 0,5 al 20 % en peso el componente (C), referido en cada caso a la suma de los porcentajes en peso de los componentes (A), (B) y (C).
- 20 5. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el material compuesto contiene por lo menos un componente (D), por lo menos un aglutinante orgánico.
- 25 6. Procedimiento para la fabricación de un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende las etapas de
 - a) preparación de una mezcla (M), que contiene el por lo menos un polímero termosensible (A),
 - b) combinación de la mezcla (M) con el componente (B) para obtener el material compuesto,
- 30 caracterizado porque la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene adicionalmente por lo menos un mineral de arcilla (C).
7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque la preparación de la mezcla (M) en la a) etapa comprende una polimerización de por lo menos un monómero, elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres, en el que se obtiene el por lo menos un polímero termosensible (A).
- 35 8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, caracterizado porque la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende las siguientes etapas:
 - a1) preparación de una primera dispersión, que contiene el por lo menos un mineral de arcilla (C), un agente dispersante, elegido de entre el grupo consistente en agua y un solvente orgánico, y por lo menos un monómero elegido de entre el grupo consistente en (met)acrilatos, (met)acrilamidas, (met)acriloilpirrolidinas, (met)acriloilpiperidinas, N-vinilamidas, oxazolinas, viniloxazolidonas, vinilcaprolactonas, vinilcaprolactamas, óxidos de alquileo, viniléteres y fosfoésteres,
 - a2) polimerización, en la primera dispersión, del por lo menos un monómero presente en la primera dispersión preparada en la etapa a1), para obtener el por lo menos un polímero termosensible (A), para obtener una segunda dispersión, que contiene el por lo menos un mineral de arcilla (C), el agente dispersante y el por lo menos un polímero termosensible (A),
 - a3) secado de la segunda dispersión obtenida en la etapa a2), para obtener la mezcla (M).
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque la preparación de la mezcla (M) en la etapa a) comprende un secado por atomización del por lo menos un polímero termosensible (A) en presencia

del por lo menos un mineral de arcilla (C).

- 5 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque la mezcla (M) preparada en la etapa a) contiene el por lo menos un polímero termosensible (A) en forma de partículas y contiene el por lo menos un mineral de arcilla (C) en forma de partículas, en donde las partículas del por lo menos un polímero termosensible (A) tienen un valor D50 en el intervalo de 200 nm a 5 mm y las partículas del por lo menos un mineral de arcilla (C) tienen un valor D50 en el intervalo de 50 nm a 3 mm, determinado mediante dispersión y/o tamización de la luz.
- 10 11. Uso de un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para el enfriamiento de edificios, de espacios interiores, de agregados eléctricos, de baterías o de acumuladores, de instalaciones exteriores, de fachadas exteriores y/o para la regulación de la humedad del aire en espacios interiores de edificios.

Figura 1A

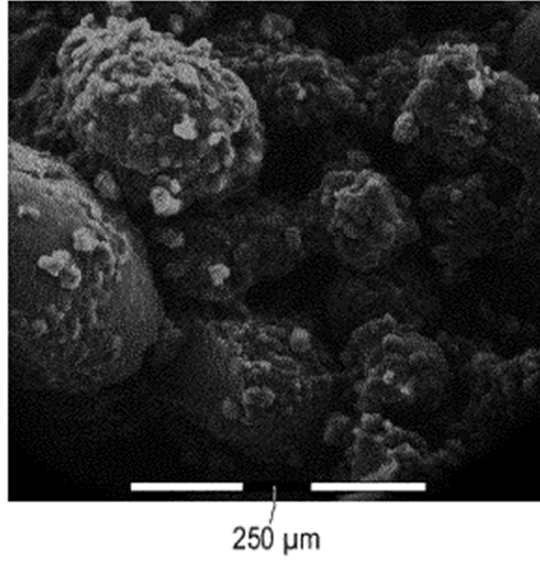


Figura 1B

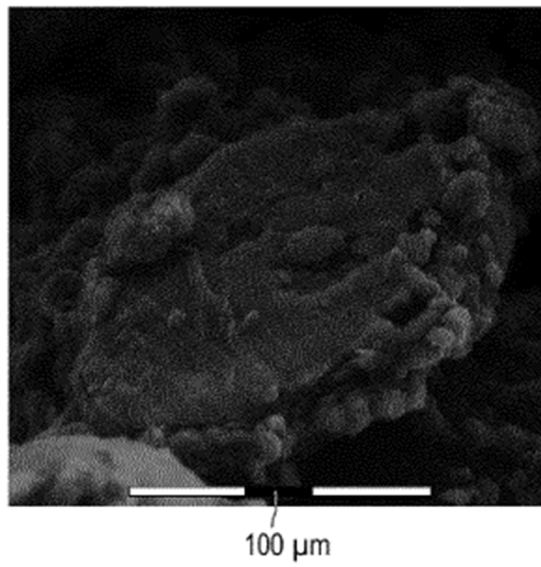


Figura 2A

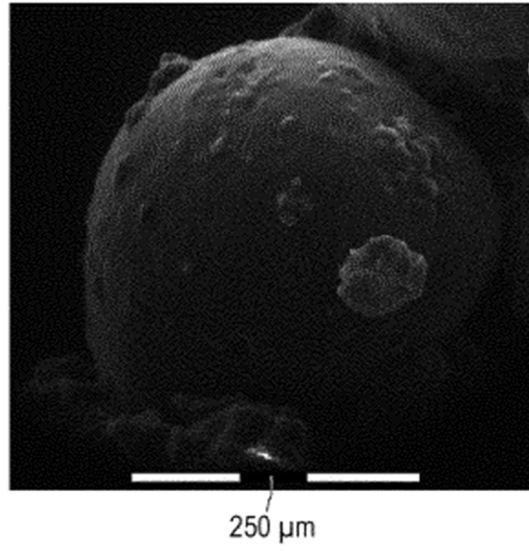


Figura 2B

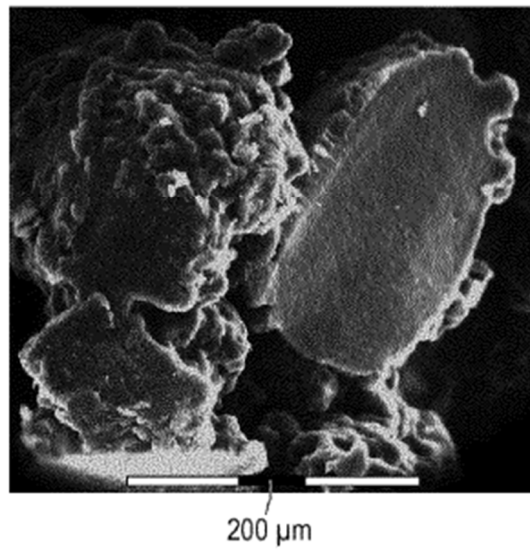


Figura 3

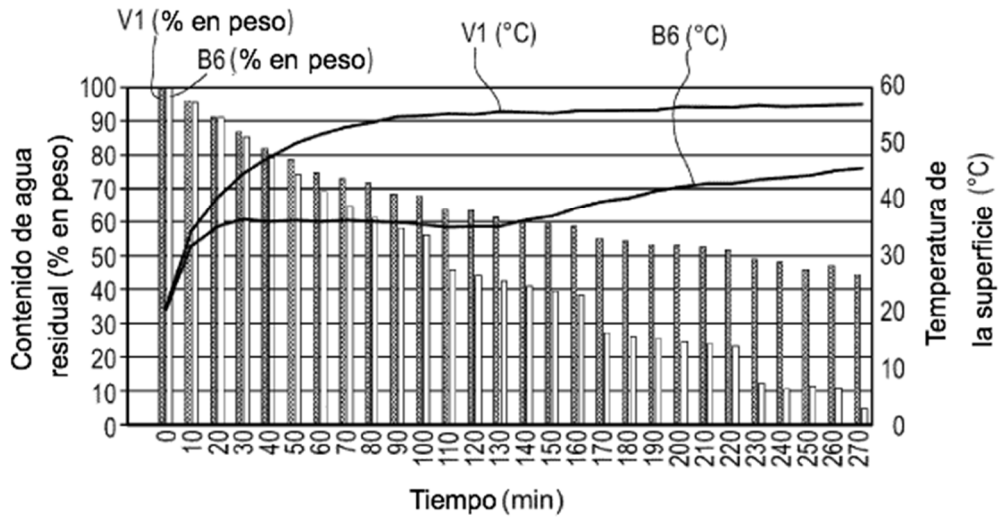


Figura 4

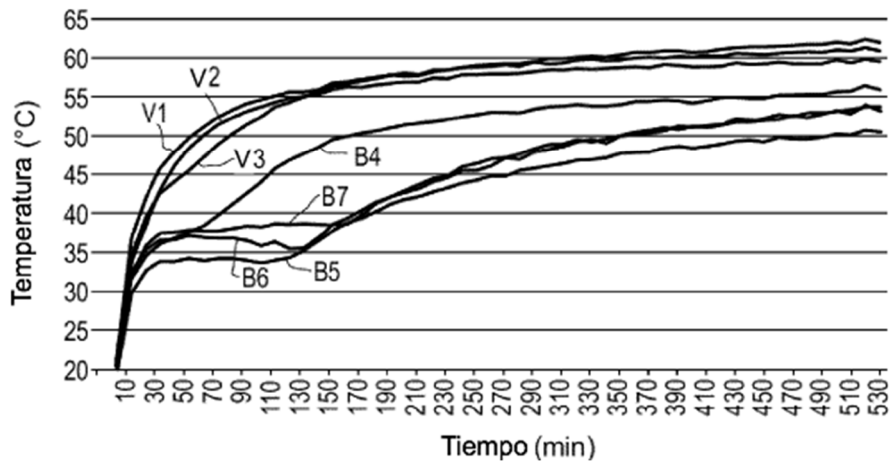


Figura 5

