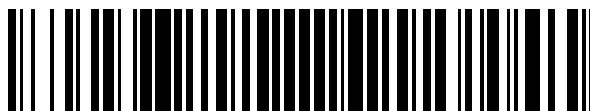


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 423 486**

51 Int. Cl.:

**C08G 65/24** (2006.01)  
**C08L 71/03** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**F16L 57/00** (2006.01)  
**F16L 47/22** (2006.01)  
**B29C 61/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.04.2008 E 08744975 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2013 EP 2155814**

54 Título: **Artículo contráctil en frío que incluye una composición de epiclorhidrina**

30 Prioridad:

**07.05.2007 US 745065**

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

**20.09.2013**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)  
3M CENTER POST OFFICE BOX 33427  
SAINT PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**BANDYOPADHYAY, PRADIP K.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 423 486 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

Artículo contráctil en frío que incluye una composición de epiclorhidrina

### Campo

5 La presente invención se refiere generalmente a artículos contráctiles en frío para la utilización en diversas aplicaciones. En particular, la presente invención se refiere a artículos contráctiles en frío formados a partir de una composición que incluye una composición de epiclorhidrina.

### Antecedentes

10 Los artículos contráctiles en frío se utilizan en una variedad de diferentes aplicaciones tales como, por ejemplo, empalmar trozos de alambre o cable y proteger, sellar y/o aislar sustratos de condiciones ambientales adversas. Ejemplos de industrias que utilizan artículos contráctiles en frío incluyen las industrias automovilística, aeroespacial, energética, de telecomunicaciones, química y de defensa.

15 Se conoce la formación de artículos contráctiles en frío a partir de composiciones elastoméricas que incluyen un elastómero para facilitar la expansión y la contracción del artículo. Ejemplos de elastómeros conocidos empleados en artículos contráctiles en frío incluyen caucho de EPDM o caucho de silicona. Un problema en la técnica ha sido producir composiciones que mantengan propiedades de elongación en la rotura deseable y deformación permanente deseable en condiciones de alta temperatura.

### Compendio de la invención

Realizaciones de la invención incluyen una composición que alcanza propiedades de elongación en la rotura deseable y deformación permanente deseable en condiciones de alta temperatura.

20 Por ejemplo, las realizaciones pueden incluir una composición elastomérica que incluye una composición de epiclorhidrina, donde la composición elastomérica está libre de una composición de fluoroelastómero. Además, por ejemplo, las realizaciones pueden incluir un material de carga. El material de carga puede incluir, por ejemplo, un negro de humo de calidad de refuerzo y una sílice. Además, por ejemplo, las realizaciones puede incluir un agente curativo de peróxido.

25 Por ejemplo, las realizaciones pueden incluir un método de utilización. Las realizaciones del método pueden incluir proporcionar una composición elastomérica que incluye una composición de epiclorhidrina, donde la composición elastomérica está libre de una composición de fluoroelastómero. Las realizaciones también pueden incluir proporcionar un material de carga que incluye un negro de humo de calidad de refuerzo. Las realizaciones también pueden incluir proporcionar un agente curativo de peróxido. Las realizaciones también pueden incluir mezclar la  
30 composición elastomérica, el material de carga y el agente curativo de peróxido para formar una composición combinada. Las realizaciones también pueden incluir curar la composición combinada para formar un material tubular contráctil en frío. Las realizaciones también pueden incluir instalar un núcleo retirable dentro del material tubular contráctil en frío para soportar el material contráctil en frío en un estado expandido.

### Breve descripción de los dibujos

35 La FIG. 1 es una vista en perspectiva de un artículo contráctil en frío de la presente invención en un estado relajado, antes de la expansión.

La FIG. 2 es una vista en perspectiva del artículo contráctil en frío de la FIG. 1 en un estado expandido sobre un núcleo.

40 La FIG. 3 es una vista en perspectiva del artículo contráctil en frío de la FIG. 1 en un estado expandido sobre el núcleo de la FIG. 2, con un sustrato asociado.

La FIG. 4 es una vista en perspectiva del artículo contráctil en frío de la FIG. 1 parcialmente situado sobre el núcleo de la FIG. 2 y parcialmente desplegado sobre el sustrato de la FIG. 3.

La FIG. 5 es una vista en perspectiva del artículo contráctil en frío de la FIG. 1 que incluye signos y totalmente desplegado sobre el sustrato de la FIG. 3.

45 La FIG. 6 es una vista en perspectiva de un artículo contráctil en frío ramificado de la presente invención en un estado relajado antes de la expansión.

La FIG. 7 es una vista en perspectiva del artículo contráctil en frío ramificado de la FIG. 6 en un estado expandido sobre una pluralidad de núcleos.

La FIG. 8 es una vista en perspectiva de un artículo contráctil en frío corrugado de la presente invención.

**Descripción detallada**

La presente invención se refiere a un artículo fabricado que incluye un material tubular contráctil en frío formado a partir de un material elastomérico. El término "contráctil en frío", según se utiliza en la presente memoria, se define como la capacidad de un artículo (o una porción de un artículo) para contraerse desde un estado expandido hacia un estado relajado o parcialmente expandido.

Se pueden incluir elastómeros en las composiciones de artículos contráctiles en frío para permitir que los artículos contráctiles en frío se expandan desde un estado relajado hasta un estado expandido, mientras que también permiten que los artículos se contraigan en frío de nuevo hacia el estado relajado. En realizaciones de la invención, por ejemplo, la composición elastomérica puede incluir una composición de epiclohidrina, y la composición elastomérica está libre de composición de fluoroelastómero.

A menos que se indique otra cosa, todas las concentraciones en la presente memoria se expresan en partes en peso por cien partes en peso de caucho (ppcc), con el caucho definido para ser el peso total del elastómero. Así, según se utiliza en la presente memoria, las ppcc de un componente particular representan las partes en peso del componente con relación a 100 partes en peso totales del elastómero.

Algunos ejemplos de composiciones de epiclohidrina pueden incluir cualquier polímero que contenga monómeros de epiclohidrina tal como, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros que contienen epiclohidrina. Ejemplos de epiclohidrinadas adecuadas pueden incluir homopolímeros de epiclohidrina, copolímeros que contienen epiclohidrina, terpolímeros que contienen epiclohidrina y polímeros elastoméricos derivados de epiclohidrina y tres o más monómeros diferentes. Ejemplos de copolímeros de epiclohidrina particularmente adecuados incluyen copolímeros de epiclohidrina y óxido de etileno y copolímeros de epiclohidrina y alil-glicidil-éter. Ejemplos de terpolímeros de epiclohidrina particularmente adecuados incluyen terpolímeros de epiclohidrina, óxido de etileno y alil-glicidil-éter (por ejemplo, el producto T3000L o HYDRIN SC1000 disponible comercialmente de Zeon Chemicals L.P. de Louisville, KY); y terpolímeros de epiclohidrina, óxido de propileno y alil-glicidil-éter.

Además de la epiclohidrina, las composiciones elastoméricas de la presente invención también pueden incluir materiales opcionales adicionales tales como materiales de carga de calidad de refuerzo (reforzadores), materiales fluoroplásticos, pigmentos, absorbentes de haces de energía, antioxidantes, agentes estabilizantes, cargas, aceites, adyuvantes de procesamiento, neutralizadores, modificadores de la reología, agentes de acoplamiento de silano, materiales de reticulación (p. ej., agentes de reticulación, coagentes de reticulación y aceleradores del curado), lubricantes, piroretardantes, agentes sinérgicos de piroretardantes, antimicrobianos, cualquier otro aditivo conocido en la técnica y cualquier combinación de estos en cualquier proporción. La concentración de estos materiales adicionales en la composición elastomérica de la presente invención puede ser cualquier concentración suficiente para proporcionar un resultado deseado.

El material de carga de calidad de refuerzo (reforzador) se incluye en la composición elastomérica de la presente invención para mejorar las propiedades de agrietamiento y desgarramiento de artículos contráctiles en frío (formados a partir de la composición elastomérica) a temperaturas elevadas. Ejemplos de materiales de carga adecuados incluyen una carga de refuerzo basada en sílice, negro de humo de calidad de refuerzo, fluoroplásticos, arcillas y cualquier combinación de estos en cualesquiera proporciones.

Según se utiliza en la presente memoria, el término "carga de refuerzo basada en sílice" se define para incluir todos los compuestos de la fórmula  $\text{SiO}_2$  (p. ej., sílice pura); todas las composiciones que incluyen al menos aproximadamente diez por ciento en peso de  $\text{SiO}_2$  y/o un derivado de  $\text{SiO}_2$ , basado en el peso total de la composición; todos los silicatos; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. Ejemplos de cargas de refuerzo basadas en sílice adecuadas incluyen sílice (también denominada dióxido de silicio); sílice tratada con silano; sílice de pirólisis (p. ej., tal como el producto CABOSIL M-5 disponible comercialmente de Cabot Corporation de Billerica, MA); sílice de pirólisis tratada con silano tal como, por ejemplo, el producto AEROSIL R972, el producto AEROSIL R974 y el producto AEROSIL 200 que están todos disponibles comercialmente de Degussa Company de Parsippany, NJ, y la línea CABOSIL de productos de sílice de pirólisis tratada con silano disponible comercialmente de Cabot Corporation de Billerica, MA; silicatos; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. Ejemplos de silicatos adecuados incluyen silicato cálcico, silicato de aluminio y mezclas de estos. En algunas realizaciones, el tamaño de partícula medio de la carga de refuerzo basada en sílice puede ser menor de aproximadamente 30 nanómetros (nm). En otras realizaciones, el tamaño de partícula medio de la carga de refuerzo basada en sílice puede ser tan bajo como aproximadamente 10 nm y tan alto como aproximadamente 20 nm.

La expresión "negro de humo de calidad de refuerzo", según se utiliza en la presente memoria, incluye cualquier negro de humo con un tamaño de partícula medio menor de aproximadamente 40 nm, que corresponde a una superficie específica media de aproximadamente  $65 \text{ m}^2/\text{g}$ . Algunos tamaños de partícula particularmente adecuados para el negro de humo de calidad de refuerzo varían de aproximadamente 9 nm a aproximadamente 40 nm. El negro de humo que no es de calidad de refuerzo incluye negro de humo con un tamaño de partícula medio mayor de aproximadamente 40 nm. Según se muestra en la Tabla 1, algunos ejemplos de negro de humo de calidad de refuerzo adecuado incluyen, por ejemplo, negro de humo de la serie N-100, negro de humo de la serie N-200 y

negro de humo de la serie N-300, que están todos disponibles comercialmente de Cabot Corporation de Billerica, MA.

TABLA 1

Nombre	Abrev.	Denom. ASTM	Tamaño de Partícula, nm
Super Abrasion Furnace	SAF	N110	20-25
Intermediate SAF	ISAF	N220	24-33
High Abrasion Furnace	HAF	N330	28-36
Easy Processing Channel	EPC	N300	30-35
Fast Extruding Furnace	FEF	N550	39-66
High Modulus Furnace	HMF	N683	49-73
Semi-Reinforcing Furnace	SRF	N770	70-96
Fine Thermal	FT	N880	180-200
Medium Thermal	MT	N990	260-350

5 Los elastómeros que incluyen un material de carga de negro de humo de calidad de refuerzo pueden ofrecer una resistencia a la tracción mejorada, un módulo mejorado, mayor rigidez y una resistencia incrementada al desgaste abrasivo. Por otra parte, los elastómeros que incluyen un material de carga de negro de humo que no es de calidad de refuerzo no pueden exhibir las propiedades o características mejoradas que son exhibidas por negros de carbono de calidad de refuerzo, según se ilustra en los Ejemplos correspondientes a las Tablas 2-4. Realizaciones de la  
10 presente invención demuestran que el negro de humo de calidad de refuerzo ofrece propiedades mecánicas ventajosas cuando se utiliza sin fluoroelastómeros tanto a temperatura ambiente como a temperaturas elevadas, según se ilustra en los Ejemplos correspondientes a las Tablas 2-4.

Ejemplos de fluoroplásticos que pueden servir como (o como parte de) el material de carga de calidad de refuerzo (reforzador) incluyen homopolímeros de monómeros de tetrafluoroetileno, cualquier copolímero que incluya un  
15 monómero de tetrafluoroetileno, cualquier terpolímero que incluya un monómero de tetrafluoroetileno, cualquier otro polímero que incluya un monómero de tetrafluoroetileno y tres o más monómeros diferentes, y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. Ejemplos de copolímeros adecuados incluyen copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno (p. ej., el producto ZONYL MP 1500 disponible comercialmente de DuPont Fluoroproducts de Wilmington, DE).

20 Ejemplos de cargas de arcilla adecuadas que pueden servir como (o como parte de) el material de carga de calidad de refuerzo (reforzador) incluyen cargas de arcilla de caolín (silicato de aluminio) tratada con silano disponibles comercialmente de Engelhard Corporation de Iselin, Nueva Jersey bajo las denominaciones comerciales "Translink 37", "Translink 77", "Translink 445", "Translink 555" y "Translink HF-900".

25 En algunas realizaciones de la invención, la concentración del material de carga puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppcc a aproximadamente 25 ppcc. Por ejemplo, si los materiales de carga incluyen solo una sílice de pirólisis, la sílice de pirólisis puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppcc a aproximadamente 25 ppcc. Además, por ejemplo, si los materiales de carga incluyen solo un negro de humo de calidad de refuerzo, el negro de humo de calidad de refuerzo puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppcc a aproximadamente 25 ppcc. Además, por ejemplo, si los materiales de carga incluyen tanto una sílice de pirólisis como un negro de  
30 humo de calidad de refuerzo, la concentración de la combinación de materiales de carga puede estar en el intervalo de aproximadamente 10 ppcc a aproximadamente 25 ppcc.

La composición elastomérica del material contráctil en frío también puede incluir un absorbente de haces de energía. El absorbente de haces de energía puede proporcionar un signo inducido por un haz de energía grabado sobre una  
35 superficie del material contráctil en frío sensible a la aplicación de un haz de energía enfocado sobre el absorbente de haces de energía. Ejemplos de absorbentes de haces de energía adecuados para la utilización en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen PolyOne Material n° AD 3000051160 ("Stan-Tone MB-27838 Black"), PolyOne Material Product n° CC10041306WE y "Stan-Tone MB-29293" (todos disponibles de PolyOne Corporation de Suwanee, Georgia); RTP Material n° RTP 0299 x 102892 SSL-801191, disponible de RTP Company de Winona, Minnesota; Clariant Material n° 00025275, disponible de Clariant Masterbatches Division de Albion, Michigan; Ticona Material n° 1000-2LM ND3650, disponible de Ticona de Summit, Nueva Jersey; BASF  
40 Material n° NPP TN020327 ("Ultramid B3K LS Black 23189"), disponible de BASF Corporation Performance

Polymers de Mt. Olive, Nueva Jersey; y combinaciones de los mismos. Estos materiales absorbentes de haces de energía pueden incluir dióxido de titanio, mica, y combinaciones de los mismos. El dióxido de titanio puede funcionar como un pigmento y un absorbente de haces de electrones, según se analiza en Birmingham, Jr. et al., Patente de EE. UU. N° 5.560.845.

5 Las composiciones elastoméricas de la presente invención pueden incluir un pigmento o una combinación de pigmentos para afectar a un color base de los artículos contráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas de la presente invención. Ejemplos de pigmentos adecuados incluyen dióxido de titanio; negro de humo; óxido de cinc; azul Prusia; sulfuro de cadmio; óxido de hierro; cromatos de plomo, cinc, bario y calcio; azo; tioíndigo; antraquinona; antoantrona; trifenonadioxacina; pigmentos colorantes grasos; pigmentos de ftalocianina, tales como pigmento de ftalocianina de cobre y sus derivados; pigmento de quinacridona; pigmentos disponibles comercialmente bajo las denominaciones comerciales "Cinquasia", "Cromophtal", "Filamid", "Filester", "Filofin", "Hornachrome", "Horna Molybdate", "Hornatherm", "Irgacolor", "Irgalite", "Irgasperse", "Irgazin", "Micranyl", "Microlen", "Microlith", "Microsol" y "Unisperse", todos de Ciba Specialty Chemicals de Tarrytown, NY; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. En algunas realizaciones, el color y la concentración del pigmento o los pigmentos incorporados dentro de la composición elastomérica pueden depender de cuánto absorbente de haces de energía se incorpore. Como un ejemplo, un pigmento de color amarillo se puede utilizar en combinación con un absorbente de haces de energía para dar artículos contráctiles en frío que, cuando se exponen a un haz de energía enfocado, exhiben signos inducidos por haces de energía de alto contraste.

20 Ejemplos de antioxidantes adecuados para la utilización en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen soluciones de cinc-2-mercaptotoluimidazol en aceite de procesamiento de petróleo (p. ej., "Vanox ZMT1" y "Vanox MT1" disponibles comercialmente de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, Connecticut); mezclas de difenilaminas octiladas (p. ej. "Agerite Stalite" disponible comercialmente de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, Connecticut); antioxidantes basados en fenol (p. ej. IRGANOX 1010 disponible comercialmente de Ciba Specialty Chemicals); antioxidantes de tipo amina aromática (p. ej., NAUGARD 445 disponible comercialmente de Crompton Corporation de Middlebury, Connecticut); y combinaciones de estos.

25 Ejemplos de aceites que se pueden incluir adecuadamente en composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen aceites hidrocarbonados (p. ej. policlorotrifluoroetileno) disponibles comercialmente de Halocarbon Production Corporation de River Edge, NJ bajo la denominación comercial Halocarbon 95).

30 Ejemplos de algunos agentes de reticulación adecuados para las composiciones elastoméricas incluyen aminas y peróxidos, incluyendo agentes curativos de peróxido, tales como los siguientes peróxidos que están disponibles comercialmente de R.T. Vanderbilt Company, Inc. de Norwalk, Connecticut; peróxido de dicumilo (p. ej., el producto VAROX DCP, el producto VAROX DCP-40C, el producto VAROX DCP-40KE y el producto VAROX DCP-40KE-HP); peróxido de benzoílo (p. ej., el producto VAROX ANS); peróxido de dibenzoílo (p. ej., el producto VAROX A 75); 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano (p. ej., el producto VAROX DBPH, el producto VAROX DBPH 40 MB, el producto VAROX DBPH-50, el producto VAROX DBPH-50-HP, el producto VAROX DBPH-P20 y el producto VAROX P-40KE); perbenzoato de t-butilo (p. ej., el producto VAROX TBPB y el producto VAROX TBPB-50); 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3 (p. ej., el producto VAROX 130 y el producto VAROX 130-XL);  $\alpha,\alpha$ -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno (p. ej., el producto VAROX VC-R); di-(2-terc-butilperoxiisopropil)benceno (p. ej., el producto VAROX 802-40C, el producto VAROX 802-40KE y el producto VAROX 802-40KE-HP); di-(2-terc-butilperoxiisopropil)benceno en EPR (p. ej., el producto VAROX 802-40MB); derivados de cualquiera de estos; y cualquier combinación de estos en cualquier proporción. Ejemplos de concentraciones de agente de reticulación adecuadas en las composiciones elastoméricas, tales como, por ejemplo, el agente curativo de peróxido Varox, varían desde tan poco como aproximadamente 1 ppcc a tanto como aproximadamente 6 ppcc.

45 Se pueden incorporar coagentes de reticulación en las composiciones elastoméricas de la presente invención para mejorar la reacción de reticulación. Ejemplos de coagentes de reticulación adecuados para la incorporación en las composiciones elastoméricas incluyen isocianuratos de trialilo (p. ej., el producto TAIC DLC-A disponible comercialmente de Natrochem Inc. de Savannah, GA.) y coagentes acrílicos. Ejemplos de coagentes acrílicos adecuados incluyen monómeros multifuncionales, tales como monómeros difuncionales y trifuncionales. Ejemplos de monómeros difuncionales adecuados incluyen los siguientes, que están disponibles comercialmente de Sartomer Company, Inc., Exton, Pensilvania: diacrilato de 1,3-butilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, monómero de dimetacrilato alifático, diacrilato alifático alcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol alcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol alcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol alcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de hexanodiol alcoxilado, diacrilato de neopentilglicol alcoxilado, diacrilato de neopentilglicol alcoxilado, monómero de dimetacrilato aromático, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona, diacrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona, diacrilato de ciclohexanodimetanol, dimetacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (10), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (2), diacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (3), diacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (30), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (30), diacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (4), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (4), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado (8), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado, dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$  etoxilado, dimetacrilato de bisfenol etoxilado (10), dimetacrilato de bisfenol  $\alpha$

5 etoxilado (6), dimetacrilato de etilenglicol, diacrilato de trimetilolpropano modificado con hidroxipivaldehído, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de polietilenglicol (200), diacrilato de polietilenglicol (400), dimetacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol (600), dimetacrilato de polietilenglicol (600), dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de polipropilenglicol (400), diacrilato de neopentilglicol propoxilado (2), diacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de triciclodecadodimetanol, diacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol y combinaciones de los mismos. Ejemplos de monómeros trifuncionales adecuados incluyen trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano y combinaciones de los mismos. Ejemplos de concentraciones de coagentes de reticulación adecuadas en las composiciones elastoméricas de la presente invención varían de tan poco como aproximadamente 0,5 ppcc y tanto como aproximadamente 4,5 ppcc, sobre una base en peso.

15 La composición elastomérica del material contráctil en frío se puede preparar combinando los componentes de la composición elastomérica, incluyendo la epiclorhidrina, en un aparato de mezcla apropiado. Por ejemplo, los componentes de la composición elastomérica generalmente se pueden combinar en cualquier orden en un aparato de mezcla apropiado a una temperatura de los componentes de aproximadamente 60°C.

20 También se pueden incluir materiales opcionales adicionales con el elastómero antes de la mezcla. Si se van a incorporar agentes de reticulación o coagentes de reticulación en la composición elastomérica, los componentes, incluyendo la epiclorhidrina se pueden combinar entre sí en una primera etapa de mezcla según se describió anteriormente. Los agentes de reticulación y/o los coagentes de reticulación se pueden combinar a continuación en la composición elastomérica en una segunda etapa de mezcla a una temperatura inferior que la primera temperatura de mezcla, tal como entre aproximadamente 50°C y aproximadamente 100°C, para evitar la reticulación prematura.

25 La composición elastomérica se forma a continuación como un artículo contráctil en frío mediante cualquier procedimiento adecuado tal como, por ejemplo, extrusión o moldeo. En algunas realizaciones, la composición elastomérica del artículo contráctil en frío se cura, utilizando un procedimiento de curado adecuado, para afectar a la reticulación de la composición elastomérica. Algunos ejemplos de procedimientos de curado adecuados incluyen, por ejemplo, condiciones de presión y temperatura elevadas (p. ej., tratamiento en autoclave), irradiación o cualquier otro procedimiento de curado adecuado conocido en la técnica.

30 En algunas realizaciones, el artículo contráctil en frío se puede tratar en autoclave en una atmósfera libre de oxígeno y/o libre de agua, utilizándose la atmósfera libre de oxígeno y/o libre de agua en lugar de vapor de agua. Según se utiliza en la presente memoria, a menos que se indique otra cosa, el término "atmósfera libre de oxígeno" se refiere a una atmósfera de un volumen fijo de gas que incluye menos de aproximadamente uno por ciento en volumen de oxígeno, basado en el volumen total del gas en la atmósfera, y el término "atmósfera libre de agua" se refiere a una atmósfera de un volumen fijo de gas que incluye menos de aproximadamente 0,1 por ciento en volumen de vapor de agua, basado en el volumen total del gas en la atmósfera. Ejemplos de atmósferas libres de oxígeno incluyen atmósferas que incluyen más de aproximadamente 99% en volumen de nitrógeno gaseoso, argón gaseoso, helio gaseoso, xenón gaseoso, neón gaseoso, cualquier otro gas inerte adecuado, y combinaciones de cualquiera de estos en cualquier proporción. Por ejemplo, un tubo de la presente invención se puede curar con autoclave en un molde. Según se utiliza en la presente memoria, el término "tubo" se refiere a un cilindro hueco abierto en ambos extremos. En una realización, el tubo se forma en primer lugar (p. ej., mediante extrusión) y a continuación se pone dentro de ranuras helicoidales de un molde de aluminio. El molde se pone en una prensa calentada y se somete a una temperatura de aproximadamente 185°C y una presión que varía de aproximadamente 5-14 megapascales (Mpa) (aproximadamente 75-200 psi). Un extremo del tubo se conecta a una alimentación de nitrógeno gaseoso presurizado que contiene aproximadamente 99,5% de nitrógeno gaseoso en volumen. El molde se puede purgar durante aproximadamente dos minutos con la alimentación de nitrógeno gaseoso presurizado a un caudal de aproximadamente 1,1 metros cúbicos (40 pies cúbicos) del nitrógeno gaseoso presurizado. También se pueden utilizar cualquier otro tiempo de purga y caudal suficientes para reducir el oxígeno y/o la humedad hasta niveles aceptables. Después de la purga inicial, el molde se cierra herméticamente y la presión dentro del molde se puede mantener a aproximadamente 1,4 MPa [aproximadamente 200 libras por pulgada cuadrada (psi)] durante aproximadamente 20 minutos. A continuación, el molde se libera y la presión del molde se deja volver hasta presión atmosférica. A continuación, el tubo se puede retirar del molde y enfriarse.

55 Las composiciones elastoméricas de la presente invención se pueden formar como artículos contráctiles en frío de cualquier conformación o configuración geométrica conocida en la técnica. Algunos ejemplos no exhaustivos de artículos contráctiles en frío incluyen tubos, placas y estructuras de múltiples ramificaciones (es decir, estructuras tubulares con múltiples entradas y/o salidas).

60 Los artículos contráctiles en frío formados a partir de composiciones elastoméricas de la presente invención pueden exhibir diversas propiedades mecánicas ventajosas en diversas combinaciones bajo condiciones ambientales (p. ej., temperatura ambiente o a temperaturas elevadas tales como 150°C). El material contráctil en frío formado a partir de la composición elastomérica exhibe propiedades de elongación, deformación permanente y desgarramiento mejoradas mientras está en estados expandidos a temperaturas elevadas. Algunas realizaciones de artículos contráctiles en frío de la presente invención se pueden exponer, en un estado expandido, a temperaturas de al

menos aproximadamente 150°C durante un período de tiempo prolongado sin exhibir, durante la inspección a simple vista, ningún agrietamiento, desgarramiento o rotura.

5 Por ejemplo, en algunas realizaciones, un material contráctil en frío puede incluir una composición elastomérica que incluye una epiclorhidrina, y la epiclorhidrina se mezcla con un negro de humo de calidad de refuerzo, una sílice de pirólisis y un agente curativo de peróxido. Después de que se complete todo el procesamiento del artículo elastomérico, incluyendo el procedimiento de curado con peróxido apropiado, la composición elastomérica resultante puede exhibir propiedades ventajosas, en particular, para materiales contráctiles en frío.

10 En algunas realizaciones, se debe mantener un porcentaje en peso apropiado de negro de humo de calidad de refuerzo, sílice de pirólisis y agente curativo de peróxido para establecer propiedades de elongación en la rotura deseables y propiedades de deformación permanente deseables incluso mientras se experimentan condiciones de alta temperatura. Por ejemplo, un porcentaje de peróxido demasiado alto puede dar como resultado propiedades de deformación permanente indeseablemente altas y un porcentaje de peróxido demasiado bajo puede dar como resultado propiedades de elongación indeseablemente bajas. Además, por ejemplo, un porcentaje de material de carga de negro de humo y/o sílice demasiado alto puede dar como resultado propiedades de elongación indeseablemente bajas y un porcentaje de material de carga de negro de humo y/o sílice demasiado bajo puede dar como resultado un comportamiento no deseable en condiciones de alta temperatura. Por lo tanto, en las realizaciones, la cantidad de material de carga (negro de humo y/o sílice) está en el intervalo de aproximadamente 10 ppcc a aproximadamente 25 ppcc, y la cantidad de agente curativo de peróxido está en el intervalo de aproximadamente 0,5 ppcc a aproximadamente 4,0 ppcc. Tal combinación da como resultado propiedades ventajosas de elongación mayor de aproximadamente 550% y deformación permanente menor de aproximadamente 15% a temperatura ambiente; elongación mayor de aproximadamente 300% y deformación permanente menor de aproximadamente 15% a 130 grados Celsius; y elongación mayor de aproximadamente 275% y deformación permanente menor de aproximadamente 15% a 150 grados Celsius. Adicionalmente, tal combinación da como resultado un material contráctil en frío que no se desgarrará mientras se mantiene durante siete días en un estado radialmente expandido al 200% a 150 grados Celsius.

15 Además, diversas realizaciones de los artículos contráctiles en frío de la presente invención exhiben resistencia química a sustancias tales como, por ejemplo, gasóleo y fluido hidráulico. Algunas realizaciones de los artículos contráctiles en frío de la presente invención exhiben un incremento de porcentaje en peso de menos de aproximadamente 25% cuando se sumergen en gasóleo a aproximadamente 49°C durante 24 horas y/o un incremento de porcentaje en peso de menos de aproximadamente 10% cuando se sumergen en fluido hidráulico a aproximadamente 71°C durante 24 horas.

20 En referencia a las Figuras, un artículo 10 contráctil en frío tubular de la presente invención se representa en la FIG. 1 en un estado relajado inicial antes de cualquier expansión. El artículo 10 contráctil en frío incluye una pared 11 radial, una superficie 14 interna y una superficie 16 externa.

25 Cuando el artículo 10 contráctil en frío está en el estado relajado inicial, la pared 11 radial tiene una extensión longitudinal A, un diámetro interno B, un diámetro externo C y un grosor de capa D. La extensión longitudinal A y el diámetro interno B pueden variar basándose en las necesidades individuales de una aplicación dada, tales como, por ejemplo, las dimensiones de un sustrato alrededor del cual se colocará el artículo 10 contráctil en frío. El diámetro externo C está determinado generalmente por el diámetro interno B y el grosor de capa D, donde el grosor de capa D normalmente es sustancialmente uniforme tanto alrededor de una circunferencia E como a lo largo de la extensión A del artículo 10 contráctil en frío. El grosor de capa D es deseablemente suficientemente delgado para permitir que el artículo 10 contráctil en frío se expanda fácilmente desde el estado relajado inicial al aplicar fuerzas de expansión.

30 Ejemplos de un grosor de capa D adecuado varían desde tan poco como aproximadamente 0,15 cm (aproximadamente 0,060 pulgadas) hasta tanto como aproximadamente 0,64 cm (aproximadamente 0,25 pulgadas). Ejemplos un diámetro interno B adecuado varían desde tan poco como aproximadamente 0,51 cm (aproximadamente 0,2 pulgadas) hasta tanto como aproximadamente 7,62 cm (aproximadamente 3 pulgadas).

35 Diversas fases de un método para desplegar el artículo 10 contráctil en frío se representan en las FIG. 2-5. El artículo 10 contráctil en frío se representa en un estado expandido sobre el núcleo 18 en la FIG. 2. Un sustrato 20 se muestra en la FIG. 3 para ser insertado en el núcleo 18, que soporta la forma expandida del artículo 10 contráctil en frío. El artículo 10 contráctil en frío parcialmente desplegado desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20 se representa en la FIG. 4. El artículo 10 contráctil en frío completamente desplegado sobre el sustrato 20 se representa en la FIG. 5. El artículo 10 contráctil en frío puede proteger el sustrato 20 y/o puede identificar el sustrato 20, que, por ejemplo, puede comprender un alambre, un cable, una tubería de transporte de fluido o un conducto.

40 Para desplegar el artículo 10 contráctil en frío sobre el sustrato 20, el artículo 10 contráctil en frío en primer lugar se expande transversalmente (o radialmente) desde el estado relajado inicial hasta el estado expandido y se orienta sobre el núcleo 18, según se representa en la FIG. 2. Según se utiliza en la presente memoria, los términos "expandido", "expansión", "estado expandido" y similares se refieren a una expansión transversal que incrementa el diámetro interno B y el diámetro externo C, en oposición a una expansión longitudinal que incrementa la extensión

longitudinal A, aunque tal expansión longitudinal sea permisible. El artículo 10 contráctil en frío se puede expandir y colocar sobre el núcleo 18 de cualquier modo convencional. Generalmente, el núcleo 18 puede tener cualquier estructura que sea adecuada para retener el artículo 10 contráctil en frío en el estado expandido. Por ejemplo, el núcleo 8 puede ser un tubo de plástico rígido y hueco.

5 Cuando el artículo 10 contráctil en frío está en el estado expandido, como mejor se representa en la FIG. 2, la pared 11 radial tiene una extensión longitudinal A', un diámetro interno B', un diámetro externo C' y un grosor de pared D'. Debido a la expansión, el diámetro interno B' y el diámetro externo C' son mayores que el diámetro interno B y el diámetro externo C, respectivamente. Una expansión adecuada del artículo 10 contráctil en frío generalmente puede variar de aproximadamente 150% a aproximadamente 400%, donde la expansión se caracteriza en términos del porcentaje de expansión del diámetro interno B con relación al diámetro interno B'. Una expansión particularmente adecuada del artículo 10 contráctil en frío puede variar generalmente de aproximadamente 200% a aproximadamente 300%.

15 El sustrato 20 se puede insertar dentro del núcleo 18 que mantiene la forma expandida del artículo 10 contráctil en frío, según se representa en la FIG. 3. En algunas realizaciones, el sustrato 20 se puede centrar dentro de la porción hueca del núcleo 18 utilizando barras de guía (no mostradas) contenidas dentro del núcleo 18. Después de que el sustrato 20 se inserte dentro del núcleo 18, el artículo 10 contráctil en frío se traslada desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20, según se representa en la FIG. 4. El traslado se puede efectuar en una variedad de modos, tales como deslizando el artículo 10 contráctil en frío desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20, o colapsando y retirando el núcleo 18 y de ese modo dejando que el artículo 10 contráctil en frío abarque y se acople con el sustrato 20.

20 Cuando el artículo 10 contráctil en frío se retira del núcleo 18, el artículo 10 contráctil en frío se contrae en frío desde el estado expandido hacia (pero no necesariamente todo el camino hasta) el estado relajado inicial. Que el artículo 10 contráctil en frío alcance o no el estado relajado depende del diámetro del sustrato 20. El sustrato 20 puede tener un diámetro que permita que el artículo 10 contráctil en frío vuelva sustancialmente hasta el estado relajado inicial y recupere sustancialmente el diámetro interno B y el diámetro externo C, como mejor se representa en la FIG. 4. El diámetro interno B del artículo 10 contráctil en frío en el estado relajado puede ser ligeramente menor que el diámetro exterior del sustrato 20, lo que evita que el artículo 10 contráctil en frío se contraiga totalmente de nuevo hasta el estado relajado inicial, y de ese modo proporciona un ajuste y un acoplamiento preciso y seguro del artículo 10 contráctil en frío sobre las superficie periféricas del sustrato 20. Cuando el artículo 10 contráctil en frío está totalmente desplegado sobre el sustrato 20, la superficie 14 interna del artículo 10 contráctil en frío se extiende alrededor de, da la cara a y típicamente está en contacto con la superficie 22 externa del sustrato 20, según se muestra en la FIG. 5.

35 En algunas realizaciones, la cara 16 externa del artículo 10 contráctil en frío puede incluir identificadores en forma de signos 24 opcionales, que pueden proporcionar, por ejemplo, información relativa al artículo 10 contráctil en frío y/o el sustrato 20. Los signos 24 pueden ser una sola marca o una pluralidad de marcas, y pueden incluir una variedad de caracteres de texto (es decir, alfanuméricos) o gráficos, símbolos y similares. Los signos 24 también pueden ser o incluir signos legibles a máquina, tales como códigos de barras. Además, los signos 24 pueden tener una textura superficial que es diferente de la textura de porciones de la superficie 16 externa distintas a los signos 24.

40 Los signos 24 se pueden formar utilizando cualquier procedimiento adecuado incluyendo, por ejemplo, aplicación de tinta a la superficie 16 externa y/o un marcado de la superficie 16 externa con haz de energía enfocado. Un haz de energía enfocado se refiere a una emisión de radiación estimulada enfocada direccionalmente, tal como un haz láser. Los signos 24, en la forma de signos inducidos por haces de energía, se pueden formar, por ejemplo, expandiendo el artículo 10 contráctil en frío desde el estado relajado inicial, marcando la superficie 16 externa mediante la aplicación de energía procedente de un haz de energía enfocado y dejando que el artículo 10 contráctil en frío se contraiga en frío de nuevo hacia el estado relajado inicial.

45 Para facilitar la formación de signos inducidos por haces de energía, las composiciones elastoméricas de la presente invención pueden incluir un absorbente de haces de energía. Tales absorbentes de haces de energía, al calentar mediante un haz de energía enfocado, se pueden emplear para proveer a los signos 24 de un color diferente del color de la superficie 16 externa distinta de los signos. De este modo, el color de los signos 24 puede contrastar con el color de la superficie 16 externa de modo que los signos sean prominentes y legibles. Si se desea una alta legibilidad visual de los signos 24, se pueden incluir tanto un pigmento como un absorbente de haces de energía en la composición elastomérica para proporcionar un gran contraste entre el color de base de la superficie 16 externa y el color de contraste de los signos 24. Para un análisis adicional relativo a identificadores inducidos por haces de energía y métodos para elaborar artículos contráctiles en frío, véase la Solicitud n° 10/806.811 presentada el 23 de marzo de 2004 y titulada "Cold-Shrink Marker Sleeve".

55 En algunas realizaciones, los signos 24 son legibles a simple vista para un individuo con visión 20/20 situado al menos aproximadamente a 36 centímetros de los signos 24 cuando el artículo 10 contráctil en frío está en un estado expandido o un estado relajado.

La información relativa al artículo 10 contráctil en frío y/o el sustrato 20 también se puede transmitir a un usuario mediante un color de base de la superficie 16 externa del artículo 10 contráctil en frío. Por ejemplo, un color de base



azul de la superficie 16 externa puede transmitir diferente información a un usuario que un color de base amarillo o negro. En algunas realizaciones, el artículo 10 contráctil en frío puede incluir tanto los signos 24 como un color de base que trasmite información de la superficie 16 externa.

Los artículos contráctiles en frío de la presente invención pueden incluir una pluralidad de miembros elastoméricos.

5 Un artículo 30 contráctil en frío ramificado de la presente invención, en un estado relajado antes de la expansión, se representa en la FIG. 6. El artículo 30 contráctil en frío puede incluir una pluralidad de porciones (o miembros) 32A, 32B, 32C y 32D elastoméricas huecas que tienen cada una la superficie 14 interna y la superficie 16 externa. Las superficies 14 internas respectivas definen cavidades alargadas (no mostradas) a través de cada una de las porciones 32A, 32B, 32C y 32D elastoméricas que están comunicadas entre sí.

10 Cuando las porciones 32A, 32B, 32C y 32D elastoméricas huecas se estiran hasta el estado expandido, los núcleos 18 se pueden insertar dentro de las porciones 32A, 32B, 32C y 32D expandidas, según se representa en la FIG. 7, para mantener las porciones 32A, 32B, 32C y 32D en el estado expandido. El artículo 30 contráctil en frío (porciones 32A, 32B, 32C y 32D) se puede desplegar sobre uno o más sustratos 20 desde los estados expandidos sobre los núcleos 18 conforme a los métodos descritos anteriormente en relación con el despliegue del artículo 10 contráctil en frío.

15 Los artículos contráctiles en frío de la presente invención pueden incluir corrugaciones que permiten que los artículos contráctiles en frío exhiban una extensión longitudinal en un estado relajado no corrugado que es sustancialmente mayor que la extensión longitudinal de los artículos contráctiles en frío cuando están situados sobre un núcleo retirable en un estado corrugado expandido. Un artículo 40 contráctil en frío, que está parcialmente desplegado desde el núcleo 18 sobre la superficie 22 externa del sustrato 20, se representa en la FIG. 8. Cuando está en el estado expandido sobre el núcleo 18, el artículo 40 contráctil en frío incluye una multitud de corrugaciones 42. Según se ilustra mediante la porción 44 contraída en frío, después de la liberación del núcleo 18, porciones corrugadas no soportadas del artículo 40 contráctil en frío se extienden longitudinalmente y las corrugaciones presentes previamente en las porciones no soportadas desaparecen efectivamente a medida que la porción 44 contraída en frío se aproxima al estado relajado inicial.

#### ANÁLISIS DE PROPIEDADES Y PROCEDIMIENTOS DE CARACTERIZACIÓN

Se pueden utilizar diversas técnicas analíticas para caracterizar las propiedades de los artículos contráctiles en frío de la presente invención. Siguen detalles acerca de estas técnicas analíticas. Según se utiliza en la presente memoria, "ASTM D412" se refiere a ASTM D412 - 98a (Reaprobado 2002) titulado "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers - Tension", que se publicó en enero de 2003 y está disponible de the American Society for Testing and Materials International de West Conshohocken, Pensilvania.

30

##### 1. Pruebas de Propiedades Mecánicas

##### A. Elongación en la Rotura y Tensión en la Rotura

35 Se realizan determinaciones de la tensión en la rotura y el porcentaje de elongación en la rotura para probetas con conformación de pesa formadas a partir de las composiciones elastoméricas de la presente invención conforme a los procedimientos del Método de Prueba A de ASTM D412 utilizando un tensiómetro tensiTECH III disponible comercialmente de Tech Pro de Cuyahoga Falls, Ohio.

40 Se puede utilizar un método descrito posteriormente similar al Método de Prueba B de ASTM D412 para determinar la elongación en la rotura para muestras anulares cortadas de un tubo formado a partir de composiciones elastoméricas de la presente invención. Según el método empleado en la presente memoria, las muestras anulares, que tienen una anchura longitudinal de aproximadamente 0,95 cm (3/8 de pulgada), se cortan del tubo y las muestras anulares se ponen en un aparato para medir la tensión. Cada extremo de cada muestra anular se asegura a una mordaza entre dos pernos de 0,31 cm (0,124 pulgadas) de diámetro unidos a cada mordaza. A continuación, las mordazas del tensiómetro se apartan en direcciones opuestas a una velocidad de aproximadamente 50,8 cm (20 pulgadas)/minuto y se registran las cargas de alargamiento y rotura. A menos que se indique otra cosa en la presente memoria, las pruebas de elongación en la rotura y tensión en la rotura se realizan en una cámara de temperatura controlada a una temperatura de aproximadamente 150°C, con las muestras de prueba acondicionadas durante aproximadamente 6 ± 2 minutos a 150°C antes de efectuar las pruebas.

45

La tensión en la rotura para las muestras anulares se computa utilizando la siguiente ecuación:

$$50 \quad \text{Tensión Real} = \frac{\text{Carga de Rotura}}{(2 \times \text{Anchura de la Muestra Anular} \times \text{Grosor de la Muestra Anular})}$$

La elongación en la rotura para las muestras anulares se computa utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Elongación Real de ID en la Rotura} = \frac{((\text{Circunferencia estirada} - \text{Circunferencia inicial}) / (\text{Circunferencia inicial})) \times 100}$$

B. Porcentaje de Deformación Permanente

5 La prueba del porcentaje de deformación permanente ilustra la cantidad de recuperación elástica que exhibe un artículo. El porcentaje de deformación permanente se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\% \text{ Deformación Permanente} = \frac{100 \times (\text{Longitud Relajada} - \text{Longitud Original})}{(\text{Longitud de Prueba} - \text{Longitud Original})}$$

10 Para determinar el porcentaje de deformación permanente para placas, se cortan especímenes de ensayo con conformación de pesa de placas conforme a los procedimientos del Método de Prueba A de ASTM D-412. Marcas de referencia paralelas separadas una distancia de 2,54 cm (1 pulgada) se ponen en el centro aproximado de cada probeta con conformación de pesa. Las probetas con conformación de pesa se ponen en un soporte de deformación y se alargan hasta que la distancia entre las marcas de referencia es igual a 5,08 cm (2 pulgadas), lo que corresponde a 100% de alargamiento. El soporte de deformación cargado se pone a continuación en un horno a 100°C durante 3 horas. Después de 3 horas, los soportes se retiran del horno y las probetas con conformación de pesa estiradas se dejan enfriar a temperatura ambiente (21°C ± 2°C) durante 1 hora. Las probetas con conformación de pesa estiradas se retiran del soporte de deformación y se ponen sobre una superficie lisa de madera o cartón. La distancia entre las marcas de referencia paralelas se mide después de esperar 30 ± 2 minutos. El porcentaje de deformación permanente se mide utilizando la fórmula proporcionada anteriormente, siendo la longitud original igual a 2,54 cm (1 pulgada), siendo la longitud de prueba igual a 5,08 cm (2 pulgadas) y siendo la longitud relajada igual a la distancia final entre las marcas de referencia después de enfriar.

20 Para determinar el porcentaje de deformación permanente para un tubo, muestras anulares que tienen una longitud de 0,95 cm (3/8 de pulgada) se cortan del tubo y se miden los diámetros iniciales de las muestras anulares. A continuación, las muestras anulares se insertan sobre un mandril de acero que tiene un diámetro de aproximadamente dos veces el diámetro interno de las muestras anulares del tubo, lo que hace que las muestras anulares se estiren radialmente aproximadamente 100% de diámetro. Un extremo del mandril está equipado con una conformación cónica para facilitar la inserción y la retirada del mandril de las muestras anulares. Mientras están estiradas sobre el mandril, las muestras anulares se ponen en un horno a 100°C durante 3 horas. Después de que expire el período de 3 horas, el mandril y las muestras estiradas se retiran del horno y se dejan enfriar a temperatura ambiente (21°C ± 2°C) durante 1 hora. A continuación, las muestras anulares se retiran del mandril y se ponen sobre una superficie lisa de madera o cartón. Los diámetros internos de las muestras anulares se miden después de que pasen 30 ± 2 minutos, y se utiliza la siguiente fórmula para computar el porcentaje de deformación permanente de las muestras anulares:

$$\% \text{ de Deformación Permanente} = \frac{100(dr - do)}{dm - do}$$

donde dr es el diámetro relajado, do es el diámetro original y dm es el diámetro del mandril.

C. Prueba de Agrietamiento de Tubos

35 Las pruebas de agrietamiento de tubos se efectúan para ilustrar las propiedades de desgarramiento de los artículos contráctiles en frío a lo largo del tiempo. La prueba se efectúa utilizando muestras tubulares preparadas a partir de composiciones elastoméricas de la presente invención conforme a los métodos descritos anteriormente. Muestras de tubo que tienen una longitud de aproximadamente 7,62 a 10,16 cm (aproximadamente 3 a 4 pulgadas) se cortan y se ponen sobre mandriles de acero, que tienen un diámetro aproximadamente tres veces el diámetro interno de las muestras tubulares. Como tales, las muestras tubulares se expanden radialmente aproximadamente 200%. Mientras están retenidas en un estado de aproximadamente 200% de expansión radial, las muestras se ponen en un horno a 150°C durante siete días. Después de que expire el período de siete días, las muestras alargadas se inspeccionan visualmente con respecto a signos de desgarramiento. Se considera que las muestras tubulares han fallado en la prueba de agrietamiento si se observa visualmente algún desgarramiento o agrietamiento a simple vista.

45 II. Pruebas de Resistencia a Fluidos

La resistencia a fluidos de artículos contráctiles en frío de la presente invención se determina cortando especímenes de prueba con conformación de pesa (conforme a los métodos del Método de Prueba A de ASTM D412) de placas formadas a partir de composiciones de la presente invención. Los especímenes de prueba se pesan individualmente y a continuación se sumergen bien en fluido hidráulico o bien en gasóleo en tubos de ensayo anchos. Los tubos de ensayo que contienen el gasóleo se ponen en un baño de aceite mantenido a una temperatura de aproximadamente 49°C durante 24 horas y los tubos de ensayo que contenían el fluido hidráulico se pusieron en un baño de aceite mantenido a una temperatura de aproximadamente 71°C durante 24 horas. A continuación, los especímenes de prueba se retiran de los tubos de ensayo, se secan con papel de filtro y se pesan individualmente. Los porcentajes

de absorciones respectivos de gasóleo y fluido hidráulico para los especímenes de prueba se computan a continuación utilizando los pesos iniciales y los pesos finales de los especímenes de prueba con conformación de pesa.

III. Prueba de Marcado Láser

5 La legibilidad visual de los signos se determina cualitativamente para artículos contráctiles en frío conforme al siguiente procedimiento. Un tubo sin signos, que tiene un diámetro externo de 1,0 mm, se expande sobre un núcleo con un diámetro de 2,0 cm. A continuación, el tubo expandido se marca con láser para formar signos mediante un sistema láser de Nd:YAG. El sistema láser de Nd:YAG está disponible comercialmente bajo el nombre comercial "Hi-Mark" n° 400 de GSI Lumonics, Inc. de Kanata, Ontario, Canadá. Los ajustes del láser para el sistema láser de Nd:YAG incluyen un ajuste de potencia de 64,8 vatios, una velocidad de marcado 5,1 cm/minuto y una frecuencia de 6 picos de onda por segundo. La distancia fijada del cabezal del sistema láser a la superficie externa del tubo es 18,3 cm (7,2 pulgadas). Los signos se marcan de modo que los signos, con el tubo en el estado expandido, exhiban una altura de la letra impresa en una dirección circunferencial alrededor del tubo de 2,0 mm.

15 Después del marcado, el tubo se retira del núcleo y se deja sustancialmente contraerse en frío de nuevo hacia el estado relajado. A continuación, los signos sobre el tubo sustancialmente en el estado relajado se observan visualmente a simple vista. Se determina que el marcado es aceptable si los signos (que exhiben una altura de la letra impresa de 2,0 mm) sobre el tubo son visualmente legibles a simple vista (es decir, visión aproximadamente 20/20) desde una distancia de al menos aproximadamente 36 cm (aproximadamente 14 pulgadas).

**Ejemplos**

20 La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos que se consideran solamente ilustraciones, ya que numerosas modificaciones y variaciones dentro del alcance de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica. A menos que se apunte otra cosa, todas las partes, los porcentajes y las relaciones presentados en los siguientes ejemplos son sobre una base en peso, y todos los reactivos utilizados en los ejemplos se obtuvieron, o están disponibles, de proveedores químicos generales tales como the Sigma-Aldrich Chemical Company de Saint Louis, Missouri, o se pueden sintetizar mediante técnicas convencionales. Además, a menos que se indique otra cosa, todos los datos de comportamiento incluidos en la presente memoria para los tubos son para tubos curados en una atmósfera libre de oxígeno. Además, a menos que se apunte otra cosa, todas las pruebas se realizaron conforme a los análisis y procedimientos de caracterización patentados descritos anteriormente.

30 Las siguientes abreviaturas de composición se usaron en los siguientes Ejemplos:

- |                      |  |
|----------------------|--|
| ECO (T3000L):        | Un polímero de epíclorhidrina disponible comercialmente de Zeon Chemicals de Louisville Kentucky.  |
| AEROSIL R974:        | Una sílice de pirólisis tratada con silano disponible comercialmente de Degussa Company of Parsippany, NJ.   |
| 35 ZONYL MP1500:     | Un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno disponible comercialmente de DuPont Fluoroproducts de Wilmington, DE.  |
| N-110 Black:         | Un negro de humo de calidad de refuerzo disponible comercialmente de Cabot Corporation, Billerica, MA.   |
| 40 N-990 Black:      | Un negro de humo que no es de calidad de refuerzo disponible comercialmente de Cabot Corporation, Billerica, MA.   |
| Óxido de Cinc:       | Una composición disponible comercialmente de Aldrich Chemical Company de Milwaukee, WI.  |
| Omadina de Cinc:     | Una solución fungicida de 65% de complejo de 1-óxido de 2-piridinotiol, cinc en un aceite parafínico (es decir Omadina de Cinc), disponible comercialmente de Arch Chemicals, Inc. de Cheshire, Connecticut. |
| 45 TP-95 DLC-A:      | Un plastificante de adipato de di-(butoxi-etoxi-etilo) disponible comercialmente de Natrochem Inc. de Savannah. GA.  |
| TAIC Liqd.:          | Un coagente de reticulación disponible comercialmente de Natrochem, Inc. de Savannah, GA.  |
| 50 VAROX DBPH-50-HP: | Un agente curativo de peróxido de agente de reticulación de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano disponible comercialmente de R. T. Vanderbilt Company de Norwalk, CT.                                    |

Los Ejemplos tratan de artículos contráctiles en frío de la presente invención en la forma de tubos y placas. Las concentraciones de componentes de las composiciones elastoméricas utilizadas para formar los artículos contráctiles en frío de los Ejemplos se proporcionan en la Tabla 2. Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos se prepararon combinando los componentes proporcionados en la Tabla 2 en una primera etapa de mezclado y a continuación mezclando estos componentes en un mezclador Banbury a entre aproximadamente 20 y 40 revoluciones por minuto durante aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 60°C. Las composiciones se mezclaron adicionalmente en un molino de 2 rodillos calentado hasta aproximadamente 50°C durante aproximadamente 5 minutos. El TAIC y el DLC-A listado en la Tabla 2 se añadió a continuación a cada composición en una segunda etapa de mezclado y las composiciones se mezclaron durante 5 minutos adicionales. A continuación, las composiciones se desarrollaron de modo convencional y se enfriaron hasta la temperatura ambiente (22-24°C).

TABLA 2

Componentes (ppcc)	ECO-1	ECO-2	(Muestra de Control)
ECO (T3000L)	100	100	100
MP-1500	0	5	0
Aerosil R974	10	10	0
N-110 Black	5	5	0
N-990 Black	0	0	10
Óxido de Cinc	2	2	2
Pasta de Omadina de Cinc	0,75	0,75	0,75
TP-95 DLC-A	10	10	10
TAIC Liqd.	3	3	3
Varox DBPH-50HP	3,5	3,5	2,6

Las composiciones elastoméricas de los ejemplos se combinaron y a continuación se curaron con peróxido moldeando en placas de 15 cm X 10 cm en una prensa hidráulica calentada a 185 grados C durante 20 minutos bajo una presión de 5-14 megapascales (Mpa). El porcentaje de elongación en la rotura y el porcentaje de deformación permanente a temperatura ambiente, 130°C y 150°C de las placas resultantes se determinaron y se presentan en las Tablas 3 y 4.

Adicionalmente, para la prueba de resistencia al agrietamiento, los ejemplos se combinaron y se extruyeron en tubos que tenían un diámetro interno de aproximadamente 0,64 cm (aproximadamente 0,25 pulgadas) y un grosor de pared de aproximadamente 0,188 cm utilizando una extrusora de 1,91 cm (3/4 de pulgada) con una relación de L/D de 20. Las extrusiones se realizaron a un temperatura del cuerpo de aproximadamente 60°C y una temperatura de la boquilla de entre aproximadamente 30°C y 60°C. El tubo resultante se curó con peróxido tratando en autoclave en una atmósfera de nitrógeno. Se determinó la resistencia al agrietamiento a 150°C durante 7 días.

TABLA 3

Compuesto	ECO-1	ECO-2
Módulo al 100% [MPa (psi)]	0,28 (41)	(50)
Módulo al 200% [MPa (psi)]	0,52 (75)	(100)
Módulo al 300% [MPa (psi)]	1,00 (146)	(179)
Tracción [MPa (psi)]	6,36 (923)	5,23 (758)
Elongación en la rotura a temp. ambiente (%)	622	584
Deformación Permanente (%)	11	15

TABLA 4

Composición	Deformación permanente a 130°C (%)	Deformación permanente a 150°C (%)	Elongación a 130°C (%)	Elongación a 150°C (%)
(Muestra de Control)	12	12	167	155
ECO-1	11	11	300	278
ECO-2	15	15	338	279

5 La Tabla 3 proporciona datos a temperatura ambiente y la Tabla 4 proporciona datos a temperaturas elevadas. Los datos proporcionados en las Tablas 3 y 4 ilustran las capacidades de expansión, la durabilidad y el comportamiento de agrietamiento a temperaturas elevadas de artículos contráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas de los Ejemplos. Las muestras tubulares de los Ejemplos exhibían cada una un porcentaje muy alto de elongación en la rotura, así como un porcentaje de deformación permanente de menos de aproximadamente 15%. Además, todas las muestras tubulares formadas a partir de cada una de las composiciones en ECO-1 y ECO-2 pasaban la prueba de agrietamiento prolongado proporcionada en la sección de Análisis de propiedades y Procedimientos de Caracterización de este documento.

10 Además, las muestras tubulares de los Ejemplos se marcaban todas bien con un láser de YAG y pasaban la prueba de marcado con láser, cuando se probaban conforme a los procedimientos de marcado láser que se incluyen en la sección de Análisis de Propiedades y Procedimientos de Caracterización de este documento.

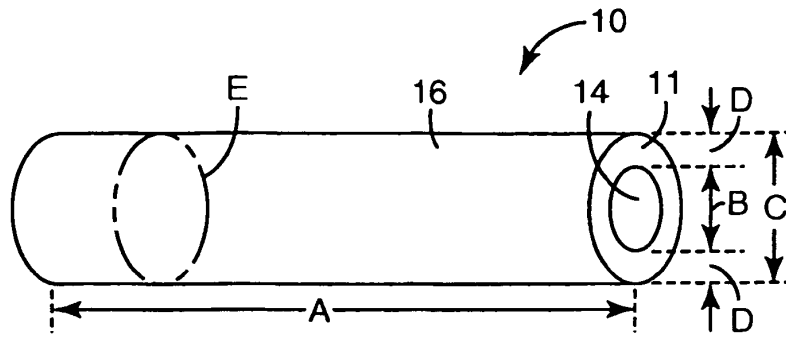
**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende:
  - una composición elastomérica, comprendiendo la composición elastomérica una composición de epiclorhidrina, y estando la composición elastomérica libre de una composición de fluoroelastómero;
  - 5 un material de carga, comprendiendo el material de carga un negro de humo de calidad de refuerzo y una sílice, en donde la cantidad de material de carga está en el intervalo de 10 ppcc a 25 ppcc; y
  - un agente curativo de peróxido, en donde la cantidad de agente curativo de peróxido está en el intervalo de 0,5 ppcc a 4,0 ppcc.
2. La composición según la reivindicación 1, en la que la sílice comprende una sílice de pirólisis tratada con silano.
3. Un método que comprende:
  - 10 (a) proporcionar una composición elastomérica, comprendiendo la composición elastomérica una composición de epiclorhidrina, y estando la composición elastomérica libre de una composición de fluoroelastómero;
  - (b) proporcionar un material de carga, comprendiendo el material de carga un negro de humo de calidad de refuerzo y una sílice, en donde la cantidad de material de carga está en el intervalo de 10 ppcc a 25 ppcc; y
  - 15 (c) proporcionar un agente curativo de peróxido, en donde la cantidad de agente curativo de peróxido está en el intervalo de 0,5 ppcc a 4,0 ppcc;
  - (d) mezclar la composición elastomérica, el material de carga y el agente curativo de peróxido para formar una composición combinada; y
  - (e) curar la composición combinada para formar un material tubular contráctil en frío; y
  - 20 (f) instalar un núcleo retirable dentro del material tubular contráctil en frío para soportar el material contráctil en frío en un estado expandido.
4. La composición según la reivindicación 1 o el método según la reivindicación 3, en donde el negro de humo de calidad de refuerzo comprende negro de humo que tiene un tamaño de partícula medio de menos de 40 nm.
5. La composición según la reivindicación 1 o el método según la reivindicación 3, en donde la composición exhibe una elongación mayor de 550% según se determina conforme al método para medir la "Elongación en la Rotura" especificado en la presente memoria y una deformación permanente menor de 25% a temperatura ambiente según se determina conforme al método para medir el "Porcentaje de Deformación Permanente" especificado en la presente memoria.
  - 25 (a) proporcionar un artículo fabricado que comprende:
    - 30 un material tubular contráctil en frío que comprende una composición obtenible curando una composición que comprende:
      - una composición elastomérica, comprendiendo la composición elastomérica una composición de epiclorhidrina, y estando la composición elastomérica libre de una composición de fluoroelastómero;
      - un material de carga, en donde el material de carga comprende un negro de humo de calidad de refuerzo y una sílice, en donde la cantidad de material de carga está en el intervalo de 10 ppcc a 25 ppcc; y
      - 35 un agente curativo de peróxido, en donde la cantidad de agente curativo de peróxido está en el intervalo de 0,5 ppcc a 4,0 ppcc.
7. El artículo según la reivindicación 6, en el que el negro de humo de calidad de refuerzo comprende negro de humo que tiene un tamaño de partícula medio de menos de 40 nm.
8. El artículo según la reivindicación 6, en el que la sílice comprende una sílice de pirólisis tratada con silano.
- 40 9. El artículo según la reivindicación 6, en el que la composición exhibe una elongación mayor de 550% según se determina conforme al método para medir la "Elongación en la Rotura" especificado en la presente memoria y una deformación permanente menor de 25% a temperatura ambiente según se determina conforme al método para medir el "Porcentaje de Deformación Permanente" especificado en la presente memoria.
- 45 10. El artículo según la reivindicación 6, en el que el artículo contráctil en frío exhibe un incremento de menos de aproximadamente 25% en peso cuando se sumerge en gasóleo durante 24 horas a una temperatura de aproximadamente 49 grados Celsius según se determina conforme al método "Pruebas de Resistencia a Fluidos"

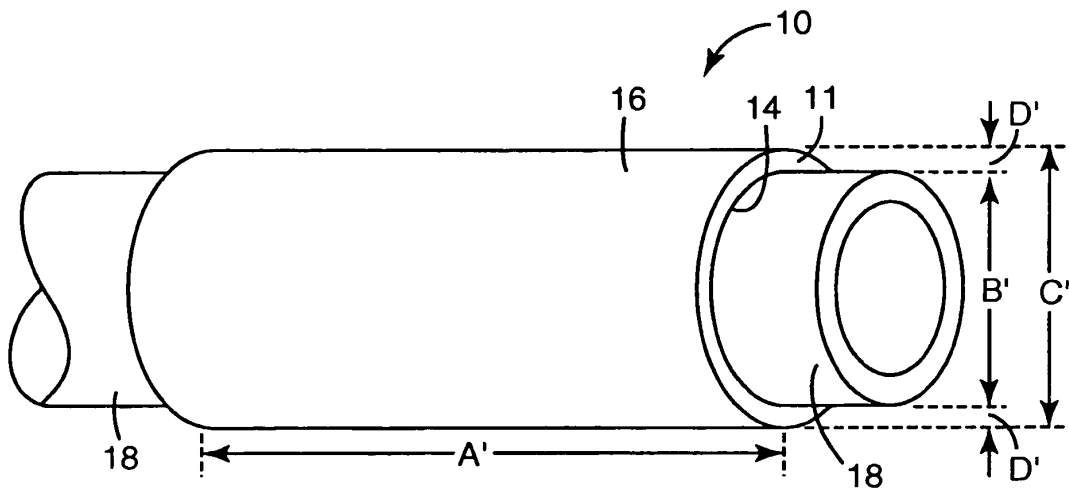
especificado en la presente memoria.

5 11. El artículo según la reivindicación 6, en el que la composición elastomérica comprende además un absorbente de haces de energía y en el que el material contráctil en frío comprende un signo inducido por un haz de energía grabado sobre una superficie externa del material contráctil en frío sensible a la aplicación de un haz de energía enfocado sobre el absorbente de haces de energía.

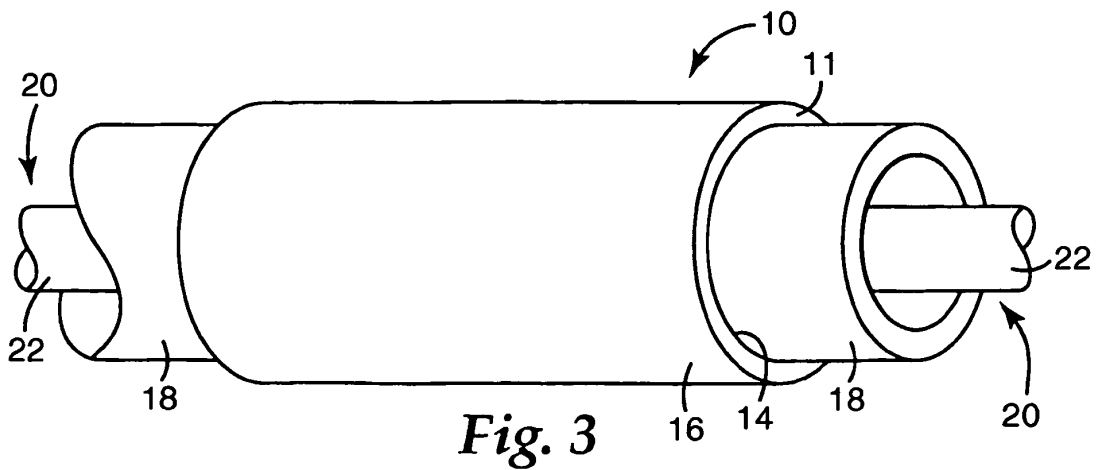
12. El artículo según la reivindicación 6, en donde el artículo incluye una pluralidad de miembros elastoméricos huecos que tienen paredes que definen cavidades alargadas a través de cada miembro elastomérico, estando las cavidades comunicadas entre sí.



*Fig. 1*

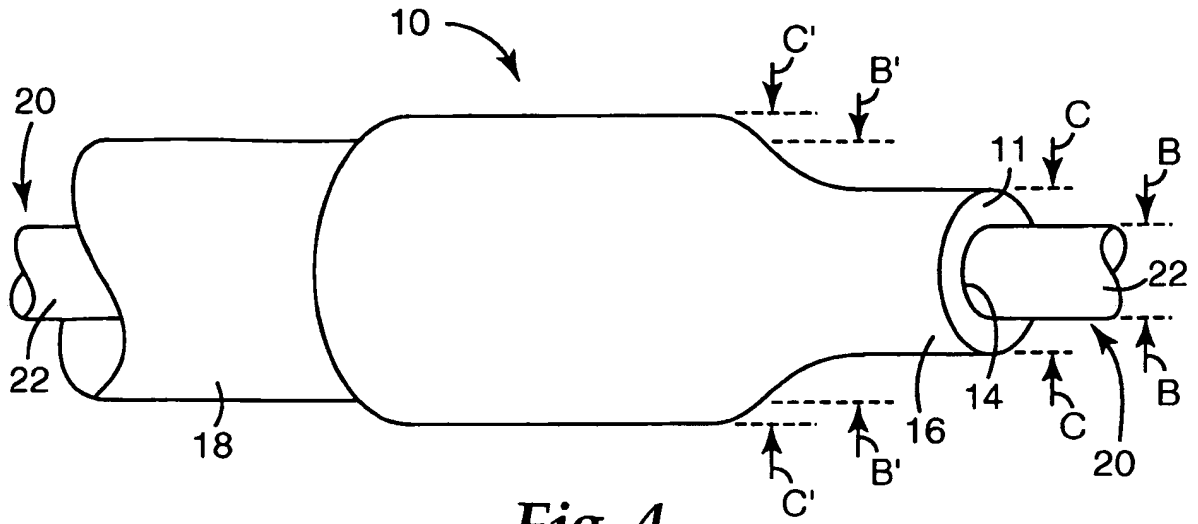


*Fig. 2*

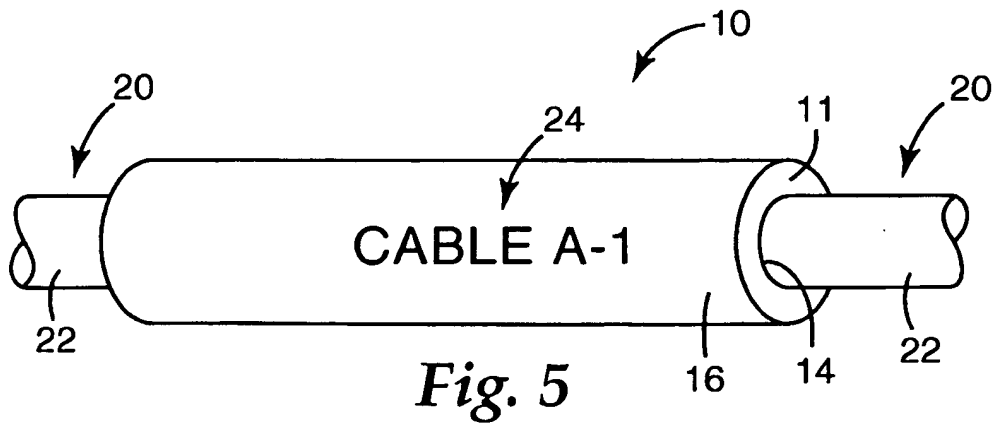


*Fig. 3*

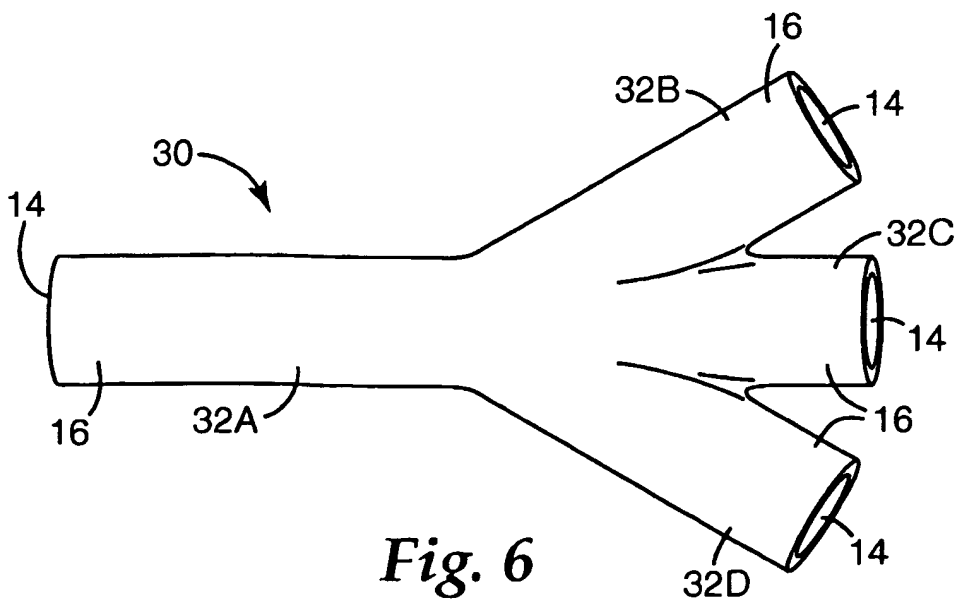




**Fig. 4**



**Fig. 5**



**Fig. 6**

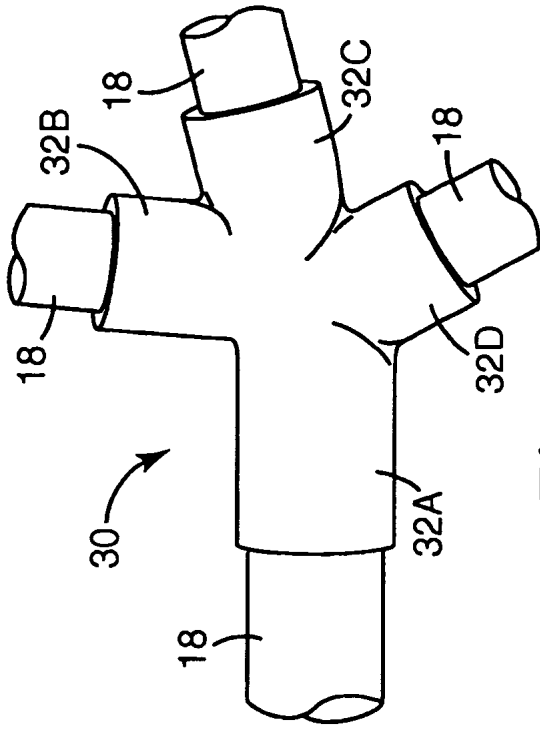


Fig. 7

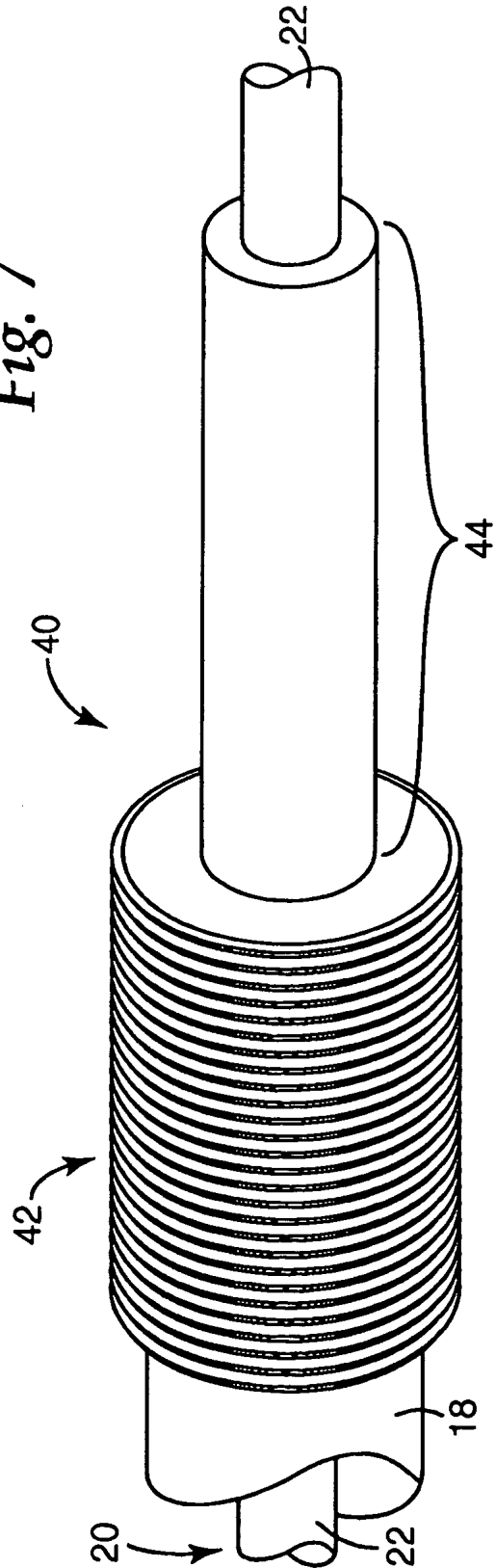


Fig. 8