

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 117**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

F16L 59/14 (2006.01)

E04B 1/88 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.07.2013 E 13175658 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2015 EP 2824134**

54 Título: **Espuma retardante del fuego compresible**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2015

73 Titular/es:

**ARMACELL ENTERPRISE GMBH & CO. KG
(100.0%)
Zeppelinstrasse 1
12529 Schönefeld OT Waltersdorf, DE**

72 Inventor/es:

**QUANTE, HERIBERT;
BETTERMANN, MIROSLAV y
ZAUNER, CHRISTOPH**

74 Agente/Representante:

AZNÁREZ URBIETA, Pablo

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 555 117 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

Espuma retardante del fuego compresible

La presente invención se refiere a un material para aislamiento térmico y/o
5 acústico que comprende un polímero expandido (mezcla) basado en polietileno
clorado y otros polímeros orgánicos clorados, al procedimiento para producir este
material y al uso del mismo.

Los materiales aislantes poliméricos expandidos incluyen principalmente dos
10 grupos de materiales: espumas elastoméricas flexibles (*flexible elastomeric foams*
- FEF) y espumas de polietileno (*polyethylene foams* - PEF).

Las espumas elastoméricas flexibles (FEF) son materiales aislantes flexibles con
una alta carga de relleno lograda mediante un proceso de expansión química
(espumación). Estos materiales se basan casi exclusivamente en una estrecha
15 selección de bases poliméricas. La mayoría de estos materiales expandidos se
basan en NBR o NBR/PVC (por ejemplo NH/Armaflex®, AF/Armaflex®, K-Flex®
ST, Kaiflex® KK) y EPDM (por ejemplo HT/Armaflex®, Aeroflex®). El EPDM
expandido se utiliza principalmente para aislamiento de alta temperatura, por
ejemplo aplicaciones solares, mientras que el NBR es la base polimérica más
20 generalizada para FEF estándar, como en aplicaciones de calefacción, fontanería,
ventilación y refrigeración.

Existen diversas razones para el dominio del NBR: admite la mezcla con diversos
materiales de carga, polímeros, plastificantes y aditivos. El NBR se puede
mezclar, por ejemplo, con PVC, lo que influye positivamente en el proceso de
expansión por fusión, permitiendo así la producción de materiales de baja
25 densidad ($< 50 \text{ kg/m}^3$) en un proceso de expansión química a pesar de las altas
cargas de relleno. Además, estos materiales tienen buenas propiedades
mecánicas y buena estabilidad física y química por un coste muy económico. Por
otra parte, el NBR y el NBR/PVC se pueden mezclar con altos niveles de
materiales de carga e ignífugos para lograr un alto nivel de resistencia a la llama.

30 Sin embargo, el NBR tiene diversas desventajas en comparación con otros
polímeros (elastoméricos): los materiales de NBR ignífugos producen una gran
cantidad de humo negro y el propio NBR forma cianuro de hidrógeno cuando se
quema. Además, el NBR presenta ciertas desventajas en relación con la

temperatura y la resistencia UV, entre otras cosas debido al alto nivel de insaturación.

El EPDM tiene algunas ventajas en comparación con el NBR o NBR/PVC. Además de la resistencia térmica arriba mencionada, estos materiales presentan una mayor resistencia UV y al envejecimiento y por tanto pueden utilizarse para aplicaciones exteriores sin ninguna cubierta adicional.

Una importante desventaja del uso de EPDM es el peor comportamiento frente al fuego de los productos aislantes comercialmente disponibles, por ejemplo HT/Armaflex® (de acuerdo con EN 13823: D-s3,d0) o Kaiflex® EPDMplus (de acuerdo con EN 13823: E). El comportamiento frente al fuego de los productos de EPDM está limitado por dos efectos: por un lado, el propio caucho de EPDM es más inflamable que cauchos que contienen heteroátomos, como NBR o CR; por otro lado, por ejemplo el uso de materiales ignífugos halogenados o de materiales ignífugos/plastificantes con contenido en fósforo está limitado por sus polaridades y con ello su compatibilidad con el EPDM. Además, el EPDM genera cantidades excepcionalmente altas de CO cuando se quema. Aparte de esto, las propiedades de aislamiento y la resistencia al vapor de agua están en un nivel inferior en comparación con el NBR o NBR/PVC (de acuerdo con DIN EN ISO 8487 a 0°C: AF/Armaflex®: $\leq 0,033 \text{ W/m}^2\text{K}$; HT/Armaflex®: $\leq 0,038 \text{ W/m}^2\text{K}$; de acuerdo con DIN EN ISO 12572: AF/Armaflex®: $\mu \geq 10.000$; HT/Armaflex®: $\mu \geq 4.000$) y tienden a encoger más.

Nuevos desarrollos de FEF incluyen el uso de CR (policloropreno) y mezclas de otros elastómeros insaturados halogenados para mejorar la resistencia al fuego y reducir de forma significativa la generación de humo (Armaflex® Ultima).

Estos materiales pueden superar las desventajas de los materiales arriba mencionados en relación con la generación de humo y al mismo tiempo mantener un alto nivel de resistencia a la llama (Armaflex® Ultima, EN 13823: B-s1,d0). Sin embargo, incluso estos materiales tienen algunas de las desventajas arriba mencionadas: la resistencia térmica, UV (radiación ultravioleta), a los agentes atmosféricos y al envejecimiento están en un nivel inferior en comparación con el EPDM. En comparación con el NBR y el NBR/PVC, las propiedades de aislamiento y resistencia al vapor de agua son peores (de acuerdo con DIN EN ISO 8487 a 0°C: AF/Armaflex®: $\leq 0,033 \text{ W/m}^2\text{K}$; Armaflex® Ultima: $\leq 0,040 \text{ W/m}^2\text{K}$; de acuerdo con DIN EN ISO 12572: AF/Armaflex®: $\mu \geq 10.000$; Armaflex® Ultima: $\mu > 7.000$).

El segundo grupo de materiales aislantes, denominado espumas de polietileno (PEF), se produce mediante expansión física (espumación) utilizando agentes de hinchamiento físico. Estos materiales incluyen un nivel muy bajo de materiales de carga porque estos materiales de carga conducen a una sobrenucleación y con ello a un colapso del material. Debido a las posibilidades limitadas de cargar estos materiales con materiales de relleno, plastificantes, etc., las posibilidades de modificar sus propiedades son muy limitadas. Por consiguiente, la flexibilidad de las PEF es peor que la de las FEF y plantea desventajas, por ejemplo debido a una cantidad considerablemente mayor de cortes durante la instalación, lo que constituye una desventaja en términos de tiempo y coste de instalación. Además, la adhesión de PE (polietileno) es generalmente difícil, lo que conduce de nuevo a ciertas desventajas en comparación con las FEF.

Algunos productos comercialmente disponibles (por ejemplo Tubolit® DG-B1, Kaifoam® PE) también muestran algunas desventajas en relación con la resistencia al fuego (de acuerdo con EN 13823: Tubolit® DG-B1: D-s3,d0; Kaifoam® PE: E) en comparación con materiales de FEF.

Nuevos desarrollos de PEF (por ejemplo Climaflex®) superan las desventajas relacionadas con la resistencia al fuego (de acuerdo con EN 13823: Climaflex®: B-s1, d0). Sin embargo, estos materiales no superan las desventajas arriba mencionadas relacionadas con la flexibilidad y la aptitud para el moldeo.

La conductividad térmica de las PEF es incluso mayor que la de los materiales de FEF (de acuerdo con DIN EN ISO 8487 a 10°C: AF/Armaflex®: $\leq 0,034$ W/m*K; Climaflex®: $\leq 0,036$ W/m*K). Otra desventaja de las PEF es su limitada aplicabilidad a altas y bajas temperaturas (de acuerdo con EN 14707: AF/Armaflex®: -50°C - 110°C; HT/Armaflex: -50(-200)°C - 150°C; Climaflex®: 0°C - 100°C). Dado que el material no se reticula (a diferencia de las FEF) el límite de alta temperatura está determinado por la temperatura de ablandamiento o fusión del polímero, mientras que el límite de baja temperatura está determinado por el endurecimiento del polímero y el peor valor de transmisión de vapor de agua (*water vapor transmission* - WVT). El uso de PEF conduciría a corrosión bajo aislamiento (*under insulation corrosion* - UIC) por condensación de humedad, por un lado debido a los bajos valores de WVT y, por otro, debido a la peor adhesión.

Además, las PEF necesitan varias semanas de almacenamiento para la desgasificación de los agentes de hinchamiento (normalmente inflamables),

mientras que las FEF teóricamente se pueden utilizar directamente después de la producción. Por último, pero no por ello menos importante, sólo están disponibles en forma de tubos, no existen láminas de aislamiento comercialmente disponibles comparables a las FEF (FEF: AF/Armaflex®: 3 - 50 mm; Kaiflex® ST: 3 - 50 mm).

5 Esto se debe principalmente a la baja flexibilidad y, por tanto, la imposibilidad de doblarlas alrededor de tubos, recipientes, etc.

Ya se han hecho algunas propuestas para mejorar las propiedades de estos materiales. El documento GB 1453070 describe la producción de un material de polietileno/polibutadieno reticulado y expandido químicamente. Esta propuesta
10 supera las desventajas de las PEF en relación con la resistencia a altas temperaturas; sin embargo, estos materiales siguen teniendo una peor resistencia a la inflamabilidad debido a los bajísimos niveles de materiales de carga, aditivos y/o plastificantes (véase el documento GB 1453070, tablas 1 y 2). La flexibilidad se puede mejorar utilizando polibutadieno dentro del material. Sin embargo, estos
15 materiales siguen teniendo peor adhesividad y el uso de polibutadieno influye negativamente en la resistencia UV, a los agentes atmosféricos y al envejecimiento (véase el documento GB 1453070, tabla 1). Adicionalmente, la producción de estos materiales requiere una contrapresión durante la expansión, y éste no es un método aplicable para la producción de tubos en general y a la
20 producción de láminas a gran escala.

Por consiguiente, resultaría favorable utilizar un material ignífugo intrínseco, como polietileno clorado (CPE), que incluyera materiales de carga, plastificantes y aditivos para lograr todas las propiedades deseadas. Una abreviatura alternativa para el polietileno clorado es CM de acuerdo con DIN ISO 1629. Además, el CPE
25 se puede reticular y, por ello, alcanza una resistencia térmica mucho más alta.

El documento DE 1769861 describe un material de CPE expandido, que incluye agentes reticulantes orgánicos y agentes de hinchamiento, preferentemente agentes de hinchamiento químico. También se pueden añadir polímeros adicionales, materiales de carga, materiales ignífugos, etc. Así, dicho material
30 tiene buena resistencia al fuego, resistencia térmica y resistencia UV, a los agentes atmosféricos y al envejecimiento, y una flexibilidad mejorada. Sin embargo, esta propuesta tiene varias desventajas: la reticulación y expansión se llevan a cabo en un proceso en dos etapas. Es decir, en un primer paso el material se calienta a una temperatura por encima de la temperatura de
35 reticulación pero por debajo de la temperatura de descomposición del agente de hinchamiento. Una vez completa la reticulación, en un segundo paso el material

se calienta hasta una temperatura por encima de la temperatura de descomposición del agente de hinchamiento para expandir el material. Esta propuesta tiene diversas desventajas: el nivel de materiales de carga y otros aditivos, ya que el ablandamiento del polímero reticulado es absolutamente esencial para posibilitar la expansión del material, en especial cuando se buscan bajas densidades. Además, la expansión se debe realizar en un molde, y éste no es un método aplicable para la producción de tubos en general y la producción de láminas a gran escala.

El documento DE2734979 presenta desventajas comparables a las del documento DE1769861: la reticulación y al expansión también se llevan a cabo en un proceso en dos etapas. Además, esta invención da a conocer una desventaja adicional de dicho proceso: sólo se pueden obtener los mejores resultados al fabricar productos con un espesor entre 0,54 mm y 10,2 mm. No es posible producir espesores mayores, ya que únicamente se expandirá la superficie, y el núcleo se mantendrá macizo y rígido. Por tanto, estas propuestas no son aplicables con fines de aislamiento en los que se requieran espesores hasta 50 mm (o incluso mayores).

El documento DE 19943547 parece superar las desventajas relacionadas con dicho proceso de reticulación y expansión en dos pasos. Sin embargo, el uso de materiales de carga, aditivos y plastificantes de nuevo está muy limitado, en especial cuando se buscan bajas densidades. Por consiguiente, la modificación y el ajuste de las propiedades del material final están muy limitados. Es de esperar que se produzca una reticulación definitivamente durante la extrusión a 130°C cuando se utilizan peroxicetales. Además, la alta temperatura de 190°C conduce a un tiempo de reticulación muy corto de estos peróxidos, mientras que el agente de hinchamiento comienza la expansión después de un tiempo (la temperatura de descomposición de la azodicarbonamida es normalmente > 200°C). Por esta razón, la reticulación y la expansión se siguen produciendo de forma sucesiva.

El documento US 4477599 describe un material de cloruro de polivinilo (PVC) de baja densidad reticulado y expandido. El material incluye niveles muy altos de cargas de relleno (véase el documento US 4477599, ejemplos 1 a 4). Para mezclar los materiales de relleno y el PVC se utilizan disolventes orgánicos. Por desgracia, la expansión se debe llevar a cabo en un molde o prensa caliente, lo que conduce a las desventajas arriba mencionadas y la reticulación se produce de nuevo antes que la expansión (a temperaturas entre 40-60°C). Además, el disolvente se debe eliminar en una secadora durante uno o dos días. Después de

eliminar el disolvente, debido a la ausencia de plastificantes se formará un material rígido. Esto conduce de nuevo a las desventajas arriba mencionadas.

El documento US 2012/0135221 se refiere a un material expandido para aislamiento térmico y/o acústico. El material comprende un componente
5 polimérico 100 phr (*parts per hundred rubber* - partes por cien de caucho) SBR y 100 phr CPE.

Un objetivo principal de la presente invención es proporcionar un material retardante de la llama versátil que genere poco humo y que pueda ser modificado dentro de amplios márgenes utilizando materiales de carga, aditivos,
10 plastificantes, etc. Otro objetivo es lograr una baja conductividad térmica y un alto valor WVT, así como resistencia a altas temperaturas y facilidad de aplicación. Adicionalmente, el material debe presentar buena resistencia contra UV, el envejecimiento, los agentes atmosféricos y las sustancias químicas. Además, se debe poder procesar utilizando métodos estándar de la industria del caucho.

15 Sorprendentemente se ha comprobado que es posible obtener un material de FEF versátil de este tipo, que no tiene las desventajas arriba mencionadas, expandiendo un polímero (mezcla) que incluye polietileno clorado y otros polímeros orgánicos clorados. El material incluye además al menos un agente reticulante, al menos un agente de hinchamiento químico, al menos un material de
20 carga y al menos un plastificante, y opcionalmente otros aditivos para satisfacer las regulaciones y aprobaciones actuales en el respectivo campo de aplicación.

El material reivindicado comprende al menos una capa de polímero expandido (mezcla). Todas las cantidades en relación con el material reivindicado se refieren a un total de 100 phr de contenido de polímero. La cantidad total siempre incluye
25 además los 100 phr del polímero arriba mencionado. Las cantidades totales de todos los ingredientes suman al menos 300 phr, preferentemente al menos 400 phr, pero menos de 1.200 phr, preferentemente menos de 1.000 phr, de forma especialmente preferente menos de 800 phr. Esto significa que el contenido de polímero en relación con la cantidad total de todos los ingredientes es $\leq 33,3\%$ en
30 peso (por ciento en peso), preferentemente $\leq 25,0\%$ en peso, pero $> 8,3\%$ en peso, preferentemente $> 10,0\%$ en peso, de forma especialmente preferente $> 12,5\%$ en peso. Contenidos mayores de polímeros presentan diversas desventajas, por ejemplo peor comportamiento frente al fuego, mientras que contenidos menores de polímeros por ejemplo disminuyen la flexibilidad y la
35 resistencia mecánica del material reivindicado.

Los 100 phr del contenido de polímero incluyen al menos un polímero de polietileno clorado (incluyendo en consecuencia homopolímeros y/o copolímeros), preferiblemente al menos un homopolímero de polietileno clorado (CPE). Si el material comprende por ejemplo 60 phr de CPE, la cantidad de CPE en relación con el contenido de polímero es del 60,0% en peso. En relación con una cantidad total de por ejemplo 1.000 phr, la cantidad de CPE (en este caso) sería del 6,0% en peso. Los porcentajes indicados están redondeados al primer decimal.

El homopolímero de polietileno clorado (CPE) tiene un contenido en cloro de al menos un 20% en peso, preferentemente al menos un 25% en peso, de forma especialmente preferente al menos un 35% en peso o más (de acuerdo con ISO 1158). El homopolímero de polietileno clorado está presente en la formulación en al menos 60 phr (al menos 60 partes por cien de caucho, es decir, representa al menos un 60 por ciento del contenido de polímero del material reivindicado), preferentemente al menos 70 phr, de forma especialmente preferente al menos 80 phr, pero a lo sumo 100 phr. Un contenido de cloro de un 25% en peso o más conduce a un material de comportamiento elastomérico, mientras que un contenido de cloro de al menos un 35% en peso suprime la cristalinidad de los segmentos de polietileno, conduciendo a un material con mayor flexibilidad.

El contenido de polímero del material reivindicado puede incluir además al menos 5 phr, preferentemente al menos 10 phr, de forma especialmente preferente al menos 20 phr, de al menos otro polímero orgánico clorado, preferiblemente cloruro de polivinilo (PVC), polietileno clorosulfonado (CSM) o policloropreno (CR). Estos polímeros halogenados resultan ventajosos en relación con la resistencia al fuego y la baja emisión de humo de acuerdo con EN ISO 13823. Además, se incrementa la reticulación del material, lo que ayuda a producir material con densidades inferiores a 50 kg/m³.

Adicionalmente, el contenido de polímero del material reivindicado puede incluir cualquier tipo de elastómero o elastómero termoplástico, por ejemplo, de forma no exclusiva, ACM/AEM, AU/EU, BR, BIIR, CIIR, (G)(E)CO, EPM/EPDM, EVM, SBR, (H)NBR, FKM/F(E)PM, GPO, IR, IIR, (V)MQ, NR, T. Además, el material reivindicado puede incluir otros polímeros, por ejemplo, de forma no exclusiva, PE, PP, PET, PBT, PC, PS, PA, PU, PTFE, PMMA, etc.

El material reivindicado puede incluir además al menos 30 phr, preferentemente al menos 100 phr, de forma especialmente preferente al menos 200 phr, de un material de carga inorgánico, preferiblemente de naturaleza calcogénica metálica y/o semimetálica (es decir, compuesto de oxígeno, azufre). El material de carga

inorgánico puede ser un compuesto de aluminio, como silicatos, óxidos, hidróxidos, etc. de aluminio, por ejemplo ATH (hidróxido de aluminio), y/o un compuesto basado en silicio, como silicatos, cuarzo, zeolitas, etc., o basado correspondientemente en minerales, por ejemplo yeso, arcilla, perlita, vermiculita, 5 creta, pizarra, grafito, talco/mica, etc., o cualquier mezcla de los mismos. Son preferibles los materiales de carga inorgánicos que enfrían el fuego, por ejemplo mediante liberación de agua, preferentemente a temperaturas superiores a 180°C, o que reducen o evitan el suministro de oxígeno de la llama, por ejemplo mediante la liberación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, etc., preferiblemente a 10 temperaturas superiores a 180°C. Son especialmente preferentes hidróxido de aluminio (ATH) e hidróxido de magnesio debido al alto nivel de liberación de agua. Además, estos materiales no aumentan la generación de humo.

El material reivindicado puede incluir al menos 10 phr, preferentemente al menos 30 phr, de forma especialmente preferente al menos 50 phr (en relación con el 15 contenido de polímero), de al menos un plastificante. Los plastificantes deben influir positivamente en las propiedades ignífugas. Por tanto, los plastificantes preferentes son plastificantes de fosfato o plastificantes que contienen halógeno, o cualquier mezcla de los mismos. Los plastificantes que contienen halógeno son preferentemente parafinas cloradas y/o glicerinas cloradas sustituidas con ácidos 20 grasos y/o alfa-olefinas cloradas (son especialmente preferentes los plastificantes clorados de cadena larga, de $C > 17$) con un contenido en cloro de al menos un 20% en peso, preferentemente al menos un 40% en peso, de forma especialmente preferente al menos un 60% en peso, de acuerdo con DIN 53474. Estos materiales de cadena larga altamente clorados tienen el mayor efecto 25 ignífugo y, a diferencia de los plastificantes clorados de cadena corta o media, no son persistentes, bioacumulativos o tóxicos. Además, estos plastificantes tienen un impacto menos negativo en la generación de humo en comparación con los materiales ignífugos bromados. Los plastificantes de fosfato pueden consistir en ésteres de ácido fosfórico alifáticos, cloroalifáticos o aromáticos, o cualquier 30 combinación de éstos. Son preferentes los ésteres de ácido fosfórico con alto contenido en fósforo y baja generación de humo, siendo especialmente preferente el fosfato de difenil-2-etilhexilo (DPO) debido a su emisión marginal de humo, baja viscosidad y resistencia a las bajas temperaturas.

El material reivindicado puede comprender además al menos un sistema 35 reticulante como peróxidos, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, fenilmaleimida, tiadiazoles, amida de ácido graso, agentes de hidrosililación, activadores de radiación (para radiación o endurecimiento UV), sistemas de

azufre, materiales bisfenólicos, óxidos metálicos, etc. Son preferibles las sustancias que se descomponen térmicamente para liberar un radical, siendo especialmente preferentes peróxidos (incluyendo TAC/TAIC), tiadiazoles (incluyendo amida de ácido graso), óxidos metálicos y (en caso de mezclas poliméricas que incluyen polímeros insaturados), sistemas de azufre. La elección del sistema de curado depende de la presencia y/o la cantidad de enlaces insaturados en el esqueleto de las mezclas poliméricas. Las mezclas poliméricas con cadenas principales poliméricas saturadas solo se pueden endurecer con peróxidos y, en caso de polímeros halogenados como CPE o CSM, también con sistemas de curado de tiadiazol. Además, los materiales curados con peróxido y tiadiazol son preferibles, ya que tienen una mayor estabilidad térmica y UV que los materiales curados con azufre. Los enlaces de C-C y C-O creados durante la vulcanización con peróxido y/o tiadiazol son más resistentes a las altas temperaturas y la irradiación UV que los enlaces C-S de una vulcanización con azufre.

El material reivindicado puede incluir adicionalmente al menos un agente de hinchamiento químico (que libera por ejemplo dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno o agua) elegido entre las clases de agentes de hinchamiento orgánicos y/o inorgánicos. Son preferibles los agentes de hinchamiento orgánicos de tipo nitrosado, tipo azo y/o tipo hidrazida aromática, siendo especialmente preferentes los agentes de hinchamiento de tipo azo, como azodicarbonamida.

El material reivindicado puede incluir al menos un agente sinérgico para los materiales ignífugos halogenados y/o plastificantes/polímeros con contenido en halógeno, por ejemplo trióxido de antimonio, estannato de zinc, hidroxiestannato de zinc, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, oxiclururo de bismuto, etc. Son preferentes los materiales basados en bismuto (Bi) y/o zinc (Zn), siendo especialmente preferentes el estannato de zinc y el oxiclururo de bismuto. Un agente sinérgico aumenta la eficacia de los materiales ignífugos en la reacción al fuego en términos de eliminación de humo y/o desprendimiento de calor. Dependiendo del nivel de las propiedades ignífugas deseadas, únicamente combinaciones de un agente sinérgico y materiales ignífugos convencionales puede lograr los resultados deseados.

El material reivindicado puede incluir además un sistema estabilizador térmico y/o de reversión. Los estabilizadores se pueden elegir entre las clases de negros de humo, óxidos metálicos (por ejemplo óxido de hierro) e hidróxidos metálicos (por ejemplo hidróxido de magnesio), complejos orgánicos metálicos, captadores de

radicales (por ejemplo derivados de tocoferol), silicatos complejos (por ejemplo perlita, vermiculita), y combinaciones de los mismos.

El material reivindicado puede incluir además materiales ignífugos (preferentemente materiales ignífugos poliméricos) y agentes sinérgicos, biocidas, plastificantes, estabilizadores (por ejemplo frente a UV, ozono, reversión, etc.), colorantes, etc., de cualquier tipo y en cualquier proporción, incluyendo aditivos para mejorar su producción, aplicación, aspecto y propiedades de actuación, como inhibidores, retardantes, aceleradores, etc.; y/o aditivos para adaptarlo a las necesidades de las aplicaciones, como aditivos formadores de carbón y/o intumescentes, como grafito expandible, para hacer que el material sea autointumescente en caso de incendio, por ejemplo confines de protección general y/o para cerrar y proteger por ejemplo penetraciones en paredes y muros; y/o sustancias que producen un efecto de autoceramificación en tuberías, penetraciones en paredes, etc. en caso de incendio, como compuestos de boro, compuestos que contienen silicio, etc.; y/o promotores de adhesión interna para asegurar las propiedades autoadhesivas en aplicaciones de coextrusión y colaminación, como ésteres de silicato, silanos funcionales, polioles, etc.

Todos los ingredientes arriba mencionados son fáciles de mezclar y presentan buenas propiedades de dispersión en un ampliorango de dosificación.

El material reivindicado se puede mezclar por métodos estándar generalizados en la industria del caucho, por ejemplo en una mezcladora (Banbury®), en un molino, en una extrusora, etc. Para lograr una buena dispersión no es necesario ningún equipo especializado. La conformación del material reivindicado se puede llevar a cabo en extrusoras, prensas, calandrias, etc. Las extrusoras son preferentes debido a la posibilidad de conformar fácilmente láminas y tubos y pasarlos directamente de forma continua a través de un horno de aire caliente, baño salino, etc. Son preferentes los hornos de aire caliente, ya que en el caso de un baño salino se requieren pasos de limpieza adicionales.

El material reivindicado se puede expandir y reticular hasta una densidad < 100 kg/m³, preferentemente < 70 kg/m³, de forma especialmente preferente < 55 kg/m³ de acuerdo con DIN EN ISO 845. Son preferibles las densidades < 70 kg/m³ y en particular < 55 kg/m³, ya que conducen a una menor conductividad térmica.

Una ventaja principal del material reivindicado es su idoneidad para aplicaciones se requiere una débil propagación de la llama y una baja generación de humo. El

material reivindicado está clasificado como B-s1,d0 (todos los tipos de tubos y láminas con un espesor de pared hasta 10 mm) y B-s2,d0 (láminas con un espesor > 10 mm) de acuerdo con EN ISO 13823 y alcanza una clasificación 25/50 fiable de acuerdo con ASTM E84 / CAN ULC S 102. Una ventaja
5 relacionada del material reivindicado es que puede alcanzar estas clasificaciones sin el uso de sustancias químicas críticas que contienen antimonio, bromo o boro, que siguen siendo muy generalizadas y estándar en la industria. El material reivindicado tampoco requiere ninguna cubierta, revestimiento, etc. adicional para alcanzar estas clasificaciones.

10 Otra ventaja del material reivindicado es que facilita el montaje debido a su alta flexibilidad. Su capacidad de alargamiento reversible de un 50% de la longitud original y su alargamiento de rotura de un 100% o incluso más (de acuerdo con DIN EN ISO 1798) de la longitud original permite montarlo en tuberías con curvas
15 muy cerradas sin necesidad de cortes adicionales. En cambio, las PEF generalmente presentan desventajas en relación con el alargamiento reversible y, por tanto, con las propiedades de montaje. El alargamiento reversible de las PEF sólo está producido por deformación, es decir, estiramiento de las células. La elasticidad del propio material de PEF es muy limitada. La elasticidad reversible de las PEF es considerablemente más baja del 50%, más particularmente inferior
20 al 25%. El alargamiento de rotura de las PEF es incluso inferior al 50%, más particularmente inferior al 30%.

Una ventaja destacada del material reivindicado es que se puede pegar con adhesivos de contacto estándar basados en policloropreno, adhesivos sensibles a la presión (*pressure sensitive adhesives* - PSA) basados en copolímeros en
25 bloque de acrilato y/o estireno, y/o adhesivos de aplicación en caliente que conducen a sellados estancos al aire y el agua.

El material reivindicado presenta altos valores de transmisión de vapor de agua (WVT) ≥ 7.000 o incluso ≥ 10.000 de acuerdo con EN 13469 / EN 12086. Por consiguiente, el material puede utilizarse para aislamiento a baja temperatura (< 0°C), ya que el material a aislar queda bien protegido contra la corrosión bajo
30 aislamiento (UIC) por condensación de humedad. Una ventaja relacionada consiste en que el material tiene un alto nivel de células cerradas, determinado mediante absorción de agua en vacío < 5,0%, preferentemente < 2,5%, de acuerdo con ASTM D 1056.

Otra ventaja del material reivindicado es su excelente resistencia UV, al envejecimiento y a los agentes atmosféricos. El material puede ser utilizado para aplicaciones en exteriores sin ninguna cubierta o revestimiento adicional.

5 Una ventaja principales la excelente idoneidad del material para aplicaciones de aislamiento térmico y acústico. De acuerdo con DIN EN ISO 8497 / DIN EN 12667, el material alcanza un valor de conductividad térmica $\leq 0,040 \text{ W/m}^2\text{K}$; con densidades por debajo de 55 kg/m^3 , alcanza un valor de conductividad térmica $\leq 0,036 \text{ W/m}^2\text{K}$ a 0°C de acuerdo con DIN EN 12667 / DIN EN ISO 8497.

10 Otra ventaja del material reivindicado es su versatilidad en relación con sus propiedades debido a las múltiples posibilidades de uso de materiales de carga, plastificantes, materiales ignífugos, aditivos, reticulantes, etc. en diversas cantidades y combinaciones. Los ingredientes arriba mencionados son fáciles de mezclar y presentan buenas propiedades de dispersión en un amplio rango de dosificación.

15 Una ventaja destacada del material reivindicado es que su viscosidad disminuye considerablemente durante la vulcanización/expansión debido a la fusión de CPE y de este modo absorbe la entalpía excesiva creada por el proceso de expansión exotérmica. Esto conduce a un proceso de producción muy estable, tolerante y sólido.

20 Otra ventaja del material reivindicado es su versatilidad en relación con los equipos de producción. Se puede producir de forma económica en un proceso continuo, por ejemplo por extrusión, extrusión y colaminación, o coextrusión directa. El material también se puede laminar, moldear, comoldear, sobremoldear, soldar, etc. directamente como un sistema monocapa o multicapa y, por tanto, se
25 puede aplicar con una conformación sin restricciones sobre diversas superficies en la industria del automóvil, del transporte, aeronáutica, de la edificación y construcción, marina y de litoral, del mueble, ingeniería mecánica y muchas otras industrias, incluso mediante termoformado u otros métodos de conformación. El material reivindicado se puede producir en particular en forma de tubos y láminas
30 en un proceso continuo con diversos espesores de pared y diámetros interiores, siendo los más adecuados espesores de pared entre 3 y 50 mm. Espesores de pared por encima de 50 mm tienden a presentar ciertas desventajas en relación con sus propiedades técnicas.

35 Otra ventaja del material reivindicado es su encogimiento considerablemente menor (incluso a altas temperaturas, es decir, por encima de 100°C), en especial

en comparación con los materiales basados en EPDM muy utilizados en la actualidad.

Otra ventaja del material reivindicado es que no requiere ningún plastificante cuestionable, como plastificantes de ftalato, parafinas cloradas de cadena corta o media ($C < 18$), que son potencialmente por ejemplo persistentes, bioacumulables, tóxicos, etc.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos se han producido en un proceso de producción en tres etapas: mezcla de compuestos, proceso de extrusión y expansión y reticulación de la mezcla extruida.

Los compuestos se mezclan en una mezcladora interna con un tiempo de mezcla medio de 10 minutos una temperatura de descarga media de 120°C. Después, los compuestos se homogeneizan adicionalmente en un molino de rodillos y se añade el sistema reticulante y azodicarbonamida como agente de hinchamiento (expansión), como se hace normalmente en la industria.

La extrusión se lleva a cabo en una extrusora de vacío de husillo simple que produce láminas y tubos no expandidos en bruto. Éstos se reticulan y expanden simultáneamente en una cascada de 5 hornos de aire caliente para obtener láminas con un espesor de 25 mm y tubos con un espesor de pared de 25 mm y un diámetro interior de 22 mm. La tabla 1 muestra las materias primas utilizadas para los compuestos. La tabla 2 muestra una sinopsis de todos los materiales ensayados. La tabla 3 muestra las recetas de los compuestos. Los ejemplos 11a, 11b y 11c se producen a partir del mismo compuesto, pero se diferencian en la densidad que alcanza el producto expandido.

25

Tabla 1: Materias primas

Nombre químico	Nombre comercial	Proveedor
Polietileno clorado (CPE)	Elaslen® 401AY	Showa Denko, Japón
Policloropreno (CR)	Baypren® 611	Lanxess, Alemania
Polietileno clorosulfonado (CSM)	TOSO-CSM® TS-430	Tosoh Corporation
Cloruro de polivinilo (PVC)	Vinnolit® S3265	Vinnolit, Alemania
Trihidróxido de aluminio (ATH)	Martinal® 111LE	Martinswerk, Alemania

Nombre químico	Nombre comercial	Proveedor
Negro de humo (CB)	Corax N550	Evonik Industries, Alemania
Cloroparafina (CP)	Chlorparaffin 50	Leuna, Alemania
Estannato de zinc (ZS)	ZB 467	Great Lakes, EEUU
Oxiclورو de bismuto (BO)	BiOCI4	Alpha Chemicals
Difenil 2-etilhexil fosfato (DPO)	Disflamoll® DPO	Lanxess, Alemania
Trióxido de antimonio (SB)	Antimontrioxid	GMS-Chemie, Alemania

La tabla 2 muestra una sinopsis de los materiales ensayados y sus composiciones. Todos los materiales, excepto el material competidor 6, estaban disponibles en forma de láminas de 25 mm y tubos con un espesor de pared de 25 mm y un diámetro interior de 22 mm. El material competidor 6 sólo está disponible en forma de tubos. Se ensayó con un espesor de pared de 25 mm y un diámetro interior de 22 mm.

Tabla 2: Materiales comparativos y ejemplos innovadores

Nº		Polímero base	Material ignífugo	Varios
1*	AF/Armaflex®	NBR/PVC	Antimonio/bromado	Carga ATH, reticulado
2*	NH/Armaflex®	NBR	Sin halógenos	Carga ATH, reticulado
3*	HT/Armaflex®	EPDM	Antimonio/bromado	Carga ATH, reticulado
4*	Kaiffex®KK	NBR/PVC	Antimonio/bromado	Carga ATH, reticulado
5*	Kaiflex®BluEco	NBR	Sin halógenos	Carga ATH, reticulado
6*	Material competidor.	PE/CPE	Halogenado	> 80% polímero, no reticulado
7*	Armaflex Ultima	CR	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
8		CPE/CR	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
9		CPE/PVC	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
10		CPE/CSM	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
11		CPE	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
12		CPE	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado

Nº		Polímero base	Material ignífugo	Varios
13		CPE	Parafina clorada	Carga ATH, reticulado
14		CPE	DPO	Carga ATH, reticulado
15		CPE	DPO	Bajo nivel de carga ATH, reticulado
* = materiales comparativos				

Tabla 3: Compuestos de CPE (todos ejemplos innovadores)

Nº	Composición (en phr = partes por cien de caucho)	Sistema reticulante		
		Óxido metálico	Tiadiazol	Peróxido
8	70 CPE, 30 CR, 240 ATH, 90 CP, 3 BO, 2 CB	X		
9	80 CPE, 20 PVC, 280 ATH, 120 CP, 3 ZS, 2 CB			X
10	60 CPE, 40 CSM, 180 ATH, 100 CP, 2 ZS, 2 CB		X	
11	100 CPE, 220 ATH, 110 CP, 2 ZS, 1 CB		X	
12	100 CPE, 240 ATH, 130 CP, 3 BO, 2 CB			X
13	100 CPE, 240 ATH, 130 CP, 3 SB, 2 CB			X
14	100 CPE, 240 ATH, 80 DPO, 3 BO, 2 CB			X
15	100 CPE, 130 ATH, 40 DPO, 3BO, 2 CB			X

5

La tabla 4 presenta los resultados de ensayos de inflamabilidad de los diferentes materiales. El ensayo SBI se realiza tanto en tubos como en láminas, cuando es posible, el ensayo DIN 4102-1 se realiza solo en tubos y los ensayos ASTM E84 y EN 45545 se realizan solo en láminas.

10

Tabla 4: Resultados de ensayos de inflamabilidad

Material	SBI de láminas/tubos EN 13823/13501-1	Tubos DIN 4102-1	Láminas ASTM E84	Láminas EN 45545
1*	B-s3, d0	B1	08/300	R1/HL1

Material	SBI de láminas/tubos EN 13823/13501-1	Tubos DIN 4102-1	Láminas ASTM E84	Láminas EN 45545
2*	E/D-s3,d0	-/B2	48/333	R1/HL1
3*	D-s3,d0/C-s3,d0	B2/B1	08/311	-
4*	C-s3, d0	B1	-	-
5*	E	-	-	R1/HL1
6*	- / B-s1, d0	B1	-	-
7*	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	05/40	R1/HL2
8	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	12/40	R1/HL2
9	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	07/47	R1/HL2
10	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	09/41	R1/HL2
11a	B-s2,d0/8-s1,d0	B1	11/42	R1/HL2
12	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	05/48	R1/HL2
13	B-s3,d0/B-s2,d0	B1	09/132	R1/HL2
14	B-s2,d0/B-s1,d0	B1	18/32	R1/HL2
15	C-s3,d0/C-s2,d0	B1	109/82	R1/HL2
* = materiales comparativos				

La tabla 5 muestra una sinopsis de las propiedades mecánicas medidas de los materiales y sus propiedades de aislamiento. La temperatura de servicio mínima se determina midiendo la temperatura más baja a la que el material sigue siendo flexible y se puede doblar sin deformación permanente. Las muestras 11a - 11c muestran la dependencia entre las propiedades de los materiales y las diferentes densidades producidas con el mismo compuesto. El encogimiento lineal se determina por medición longitudinal de tubos antes y después de acondicionar las muestras a 110°C durante 24 horas.

Tabla 5: Propiedades mecánicas y aislantes

Material	Densidad	Conductividad térmica	Barrera vapor de agua	Temperatura ablandamiento	Temp. mín. de servicio	Estabilidad UV	Alargamiento máximo de rotura	Encogimiento lineal
	ISO 845	EN 12667 λ [W m ⁻¹ K ⁻¹] a 0 °C	EN 12086 WVT μ	[°C]	[°C]	Ensayo de envejecimiento a la intemperie Grado 1000 h	ISO 37 [%]	DIN ISO 2796 [%] 4 h, 100 °C
1*	56	≤ 0,033	≥ 10000	110	-50	3	90	2,0
2*	61	≤ 0,035	≥ 4000	110	-50	3	90	2,0
3*	65	≤ 0,036	≥ 4000	150	-50	2	100	7,0
4*	59	≤ 0,034	≥ 10000	110	-50	3	90	-
5*	66	≤ 0,037	≥ 6000	110	-50	3	90	-
6*	32	≤ 0,040	≥ 6000	100	0	1	20	-
7*	61	≤ 0,040	≥ 7000	110	-40	4	100	3,0
8	48	≤ 0,035	≥ 10000	120	-40	2	110	2,0
9	49	≤ 0,036	≥ 10000	140	-40	1	100	3,0
10	48	≤ 0,035	≥ 9000	140	-40	2	110	2,0
11a	50	≤ 0,035	≥ 8500	150	-40	1	100	1,5
11b	61	≤ 0,038	≥ 9200	150	-40	1	110	1,5
11c	87	≤ 0,041	≥ 10000	150	-40	1	110	2,0
12	51	≤ 0,035	≥ 8000	150	-40	1	100	1,5
13	50	≤ 0,036	≥ 9000	150	-40	1	100	1,5
14	52	≤ 0,036	≥ 8500	150	-60	1	100	1,5
15	50	≤ 0,036	≥ 7000	150	-60	1	110	1,5

* = materiales comparativos

Reivindicaciones

1. Material polimérico expandido que consiste en al menos 300 phr, pero menos de 1200 phr, de ingredientes en total, y que incluye 100 phr de al menos un polímero, de las que al menos 60 phr son de un polietileno clorado (CPE).
5
2. Material según la reivindicación 1, que consiste en al menos 400 phr, pero menos de 1000 phr, preferentemente menos de 800 phr, de ingredientes en total, y que incluye 100 phr de al menos un polímero, de las que al menos 70 phr, preferentemente al menos 80 phr, son de un polietileno clorado (CPE).
10
3. Material según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el polietileno clorado (CPE) tiene un contenido en cloro de al menos el 20% en peso, preferentemente al menos el 25% en peso, de forma especialmente preferente al menos el 35% en peso, de acuerdo con ISO 1158.
- 15 4. Material según la reivindicación 1, 2 o 3, caracterizado porque incluye al menos otro polímero orgánico clorado que está presente en la formulación en una cantidad de al menos 5 phr, preferentemente al menos 10 phr y de forma especialmente preferente al menos 20 phr.
5. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque está reticulado mediante un sistema reticulante.
20
6. Material según la reivindicación 5, caracterizado porque el sistema reticulante incluye sistemas reticulantes tiadiazol y/o peróxido y/o azufre, preferentemente tiadiazol y/o peróxidos.
7. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque incluye al menos un plastificante que está presente en la formulación en una cantidad de al menos 10 phr, preferentemente al menos 30 phr y de forma especialmente preferente al menos 50 phr.
25
8. Material según la reivindicación 7, caracterizado porque al menos un plastificante es un plastificante halogenado, preferentemente un plastificante clorado (parafina clorada y/o glicerina clorada sustituida con ácido graso y/o alfa-olefina clorada), de forma especialmente preferente un plastificante clorado de cadena larga con una longitud mínima de cadena C > 17, con un contenido en cloro de al menos un 20% en peso,
30

preferentemente al menos un 40% en peso, de forma especialmente preferente al menos un 60% en peso, de acuerdo con DIN 53474.

- 5 **9.** Material según la reivindicación 7, caracterizado porque al menos un plastificante es un plastificante de fosfato, preferentemente un éster de ácido fosfórico, de forma especialmente preferente fosfato de difenil-2-etilhexilo (DPO).
- 10 **10.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque incluye al menos 100 phr, preferentemente al menos 150 phr y de forma especialmente preferente al menos 200 phr de al menos un material de carga inorgánico.
- 15 **11.** Material según la reivindicación 10, caracterizado porque el material de carga inorgánico es de naturaleza calcogénica metálica y/o semimetálica, siendo preferentes materiales de carga inorgánicos que liberan agua y/o dióxido de carbono y/o monóxido de carbono a temperaturas por encima de 180°C, y siendo especialmente preferentes hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio.
- 20 **12.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque incluye al menos un agente sinérgico, preferentemente un material basado en Bi o Zn, de forma especialmente preferente oxiclورو y/o estannato.
- 13.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque está expandido a una densidad inferior a 100 kg/m³, preferentemente inferior a 70 kg/m³ y de forma especialmente preferente inferior a 55 kg/m³, de acuerdo con DIN EN ISO 845.
- 25 **14.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque presenta un alargamiento máximo de rotura de al menos un 50%, preferentemente al menos un 70% y de forma especialmente preferente al menos un 100%, de acuerdo con ISO 37.
- 30 **15.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizado porque presenta una estructura de células cerradas, determinada mediante una absorción de agua en vacío < 5,0%, preferentemente < 2,5%, de acuerdo con ASTM D 1056.
- 16.** Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizado porque se pega con adhesivos de contacto estándar basados en

policloropreno, adhesivos sensibles a la presión (PSA) basados en copolímeros de bloques de acrilato y/o estireno, y/o adhesivos de aplicación en caliente.

- 5 **17.** Proceso para producir el material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque el material polimérico se expande por descomposición de un agente de hinchamiento químico, preferente de tipo nitroso, tipo azo y/o tipo hidrazida aromática, siendo especialmente preferente la azodicarbonamida.
- 10 **18.** Uso del material de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16 para aislamiento térmico y/o acústico.