

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 538**

51 Int. Cl.:

<b>C08J 9/00</b>	(2006.01)	<b>C08L 33/06</b>	(2006.01)
<b>C08J 9/04</b>	(2006.01)	<b>C08L 33/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 19/00</b>	(2006.01)		
<b>C08L 21/00</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/06</b>	(2006.01)		
<b>C08F 220/10</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/08</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/10</b>	(2006.01)		
<b>C08J 9/32</b>	(2006.01)		
<b>C08L 9/02</b>	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014 E 14167334 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 2942365**

54 Título: **Elastómeros expandibles que presentan rigidez alterable y aplicaciones de los mismos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**03.08.2017**

73 Titular/es:  
**KAIMANN GMBH (100.0%)  
Hansastraße 2-5  
33161 Hövelhof, DE**

72 Inventor/es:  
**KAIMANN, GEORG J.;  
SPRINGUB, RALF y  
WEIDINGER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:  
**FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás**

ES 2 628 538 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**

Elastómeros expandibles que presentan rigidez alterable y aplicaciones de los mismos

**5 Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material a base de elastómero reticulable y expandible en el que su rigidez y/o resistencia a la compresión puede alterarse en un amplio intervalo sin comprometer otras propiedades del material, al procedimiento para la fabricación de tal material y al uso de tal material y sus combinaciones y materiales compuestos.

**Antecedentes de la técnica**

Los elastómeros se conocen por ser flexibles y habitualmente presentarán una baja resistencia a la compresión en comparación con materiales termoplásticos o termoestables, especialmente cuando se consideran las espumas respectivas. La flexibilidad es una importante ventaja de los elastómeros cuando hay que doblar o adaptar el material a una conformación deseada. Por otro lado, la compresibilidad vinculada de cauchos y especialmente espumas de caucho no se ve favorecida para numerosas aplicaciones, tales como aislamiento estructural, instalación subterránea o subacuática, uso por debajo del pavimento, y así sucesivamente. En general, se usan elastómeros para el control de la vibración y amortiguación, pero no para aplicaciones de soporte de carga.

Hasta ahora, la flexibilidad y la resistencia frente a la compresión (=resistencia a la compresión) han sido una combinación de propiedades que no podían coincidir sin comprometer la una o la otra de las propiedades de los elastómeros significativamente. Por tanto, se usan combinaciones de elastómero (caucho) con estructuras rígidas, como en el documento CN 2014/12611 Y, en donde se reivindican materiales compuestos de metal/caucho. Sin embargo, la parte de caucho correrá siempre el peligro de comprimirse irreversiblemente, al ser la parte más débil de tales combinaciones.

El estado de la técnica para mejorar la resistencia a la compresión de materiales elastoméricos es aumentar el módulo elástico (es decir, la respuesta a la presión) aumentando la dureza (medida en Shore® o IRHD). Esto puede lograrse o bien mediante una densidad de reticulación superior o bien aumentando el nivel de carga, o combinando ambos métodos. En cualquier caso, otras propiedades mecánicas se verán gravemente afectadas: la resistencia a la tracción y el desgarramiento disminuirán, y el alargamiento se vendrá abajo.

Como consecuencia, las partes de caucho altamente cargadas y densamente reticuladas se volverán frágiles y fáciles de desintegrar. Al menos para la fabricación de neumáticos se ha encontrado un mecanismo para mejorar la resistencia al desgaste y reducir la fricción de rodamiento (es decir, aumentar la dureza de la superficie de contacto) sin comprometer demasiado otras propiedades (como agarre en húmedo o tracción) uniendo el caucho a la carga, por ejemplo usando silanos funcionales (tales como Si69© de Evonik, Alemania): hay una abundante bibliografía sobre el tema. Otros dos enfoques para hacer los neumáticos más resistentes estructuralmente son 1. injertar polímeros de caucho con agentes poliméricos u oligoméricos rígidos tales como en el documento US 5.047.470 A y 2. usar por ejemplo resinas fenólicas para refuerzo, tal como en los documentos US 3.474.065 A y US 2009/151844 A1. El documento US 4.250.939 describe un compuesto de neumático en el que un polímero de caucho se refuerza mediante una resina termoendurecible que está reticulada con azufre. También se encuentra un enfoque similar en aplicaciones de suela de zapato, tales como en el documento CN 102002182 A, donde se refuerza un material termoplástico blando mediante una resina y luego se vulcaniza por medio de peróxidos.

En general, el ablandamiento de resinas usando polímeros de caucho es más fácil que el endurecimiento de caucho por medio de refuerzo con resina, tal como muestra la bibliografía para ambos casos; el documento US 6.046.23 A en este caso es uno de los numerosos ejemplos: una resina de silicona extremadamente rígida se vuelve más flexible combinándola con materiales elastoméricos. La explicación subyacente es bastante sencilla: casi cualquier caucho actuará como agente de ablandamiento en materiales termoplásticos y termoestables, ya que es amorfo y altera la cristalización de los plásticos rígidos. Sin embargo, las resinas plásticas habitualmente no aumentarán la cristalinidad de cauchos reticulados incluso a alta dosificación, y si lo hacen el resultado será mecánicamente débil. Y finalmente, incluso las formulaciones de caucho para neumáticos reforzadas y más rígidas tal como se describieron anteriormente fallarán completamente en lo que se refiere a la resistencia a la compresión y propiedades de soporte de carga cuando estén disponibles como espuma, porque es necesario que las formulaciones elastoméricas expandibles se adapten para el procesamiento y la aplicación desde el principio.

El documento US 2002/120024 da a conocer un cojín de espuma formado a partir de un caucho, un agente de reticulación, un agente de soplado y un modificador de la adhesión polimérico. El modificador de la adhesión polimérico puede ser FUSABOND A que es un terpolímero de acrilato de etileno funcionalizado.

**Problema que va a solucionarse mediante la invención**

Un objeto principal de la presente invención es por tanto proporcionar un material de elastómero expandible que no

muestre las deficiencias mencionadas anteriormente pero mantenga la flexibilidad y propiedades mecánicas del caucho y al mismo tiempo que presente resistencia a la compresión alta y alterable, permitiendo que el elastómero (caucho) expandido y reticulado se use en aplicaciones de soporte de carga y que se conforme mediante molienda sin daños de superficie.

5

### Sumario de la invención

Sorprendentemente, se encuentra que tal material expandible a base de elastómero puede lograrse usando una red primaria formada por polímero elastomérico junto con una red de reticulación secundaria representada por al menos un compuesto resinoso que experimenta reticulación por adición o condensación, opcionalmente covulcanización con el polímero elastomérico y/o la carga.

10

Por tanto, la presente invención proporciona un material elastomérico expandible y reticuable, que comprende:

15 (A) al menos un polímero elastomérico y un sistema de reticulación, o al menos un elastómero termoplástico y opcionalmente, un sistema de reticulación;

(E) un sistema de expansión; y

20 (F) al menos una resina reactiva, reticuable, que es un oligómero o (co)polímero que incluye al menos unidades estructurales derivadas de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o ésteres de los mismos, que pueden tener opcionalmente uno o más dobles enlaces insaturados en la cadena principal o en una cadena lateral de la misma, y que tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de  $10^3$  a  $10^7$ .

25 La resina (F) se proporciona para constituir una red secundaria dentro de la matriz de caucho vulcanizante o fácilmente vulcanizado, pudiendo obtenerse la red secundaria mediante curado por condensación y/o (poli)adición iónica o inducida por radicales.

30 Este material puede reticularse y expandirse hasta una espuma de células cerradas o abiertas, preferiblemente una espuma de células cerradas con un contenido de células cerradas de al menos el 70 %.

El producto de polímero así obtenido es útil para una variedad de aplicaciones, incluyendo aislamiento térmico y/o acústico y/o amortiguación acústica y/o de la vibración y/o protección mecánica.

### 35 Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista esquemática de la estructura compuesta supuesta del material de la presente invención.

40 La figura 2 muestra los resultados de la respuesta a la compresión medidos de los materiales de los ejemplos comparativos y de la invención.

### Descripción detallada de la invención

45 El material reivindicado comprende el compuesto (A), que es un polímero de caucho, lo que significa, un polímero de elastómero termoplástico o elastomérico, tal como, pero sin limitarse a, AU/EU, BR, BIIR, CIIR, CM/CR, CSM/CSR, (G)(E)CO, EPM/EPDM, EVM, FKM/F(E)PM, GPO, IR, IIR, (F)(P)(V)MQ, (H)NBR, NR, SBR, SAN, SEBS, T o cualquier mezcla de los mismos. El peso total de todos los polímeros de caucho representa una base de 100 partes sobre la que se calculan todos los demás componentes en phr (partes por cien partes de polímero de caucho).

50 Los polímeros elastoméricos (A) preferidos son los que tienen un enlace insaturado en la estructura principal y/o la cadena lateral (tal como NBR, SBR, EPDM) y/o un sitio activo que puede reticularse usando óxidos de metal (tal como CR) y/o peróxidos (tales como EVM, CM, VMQ). Se prefieren especialmente polímeros elastoméricos que pueden reticularse usando sistemas de vulcanización basados en azufre.

55 El material reivindicado puede comprender el compuesto (B) que es al menos un polímero termoplástico, tal como, pero sin limitarse a ABS, PE, PEEK, PEI, PET, PI, PP, PU, PVC, o cualquier mezcla de los mismos. El polímero termoplástico puede estar presente en la formulación hasta un nivel de 5 a 250 phr.

60 El material reivindicado puede comprender al menos una carga (C) tal como, pero sin limitarse a calcogenuros inorgánicos (metal o semimetal), carbonatos, halogenuros, hidróxidos, hidratos, sílice, negro de carbono, etc., o cualquier combinación de los mismos. La carga puede estar presente en la formulación hasta un nivel de 5 a 600 phr, preferiblemente de 20 a 350 phr.

65 El material reivindicado comprende además un sistema de reticulación (D) para vulcanizar el elastómero (A), tal como, pero sin limitarse a compuestos basados en azufre (por ejemplo azufre, tiuranos, polisulfuros, tiocarbamatos, tioureas, tiazilos, compuestos de azufre-Si-O, compuestos de clorotio, etc.), peróxidos, silanos, sistemas iniciados

por radiación o UV, y similares. En el caso de que se use un elastómero termoplástico para el componente (A), el sistema de reticulación es opcional.

5 El material reivindicado también comprende un sistema de expansión (E), tal como, pero sin limitarse a compuestos azoicos, carbonatos, compuestos de intercalación, compuestos acuosos cristalinos, dispersiones, microesferas de expansión y esferas huecas que contienen en general líquidos o gases expandibles, arcillas de expansión y grafito, etc., y mezclas de los mismos.

10 El material reivindicado comprende un agente reactivo, es decir resina reticulable (F), que es un oligómero o (co)polímero que incluye al menos unidades estructurales derivadas de ácido acrílico y/o ácido metacrílico (a continuación denominados conjuntamente ácido (met)acrílico) o ésteres de los mismos.

15 El peso molecular promedio en número de la resina reticulable (F) puede estar dentro del intervalo de 1000 a  $10^7$ , preferiblemente de 2000 a  $5 \times 10^5$ , más preferiblemente de 3000 a  $1,5 \times 10^6$ , de manera especialmente preferible de 5000 a  $10^6$ .

20 Las unidades estructurales del componente (F) incluyen unidades derivadas de al menos uno de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos. Los ésteres son preferiblemente ésteres alquílicos  $C_{1-12}$  tales como ésteres metílico, etílico, propílico o butílico. Son particularmente preferibles acrilato, etilacrilato, metacrilato y/o metilmetacrilato. El contenido de las unidades derivadas de al menos un de ácido (met)acrílico y ésteres (met)acrílicos en las unidades de monómero de componente (F) es preferiblemente del 40 % mol o más, más preferiblemente del 60 % mol o más, incluso más preferiblemente del 80 % mol o más, de manera especialmente preferible del 90 % mol o más, y puede ser de hasta el 100% en moles.

25 Opcionalmente, el componente (F) puede contener unidades estructurales derivadas de comonómeros vinílicos u olefínicos tales como etileno, cloruro de vinilo, (met)acrilato de vinilo, dienos conjugados o no conjugados con de 4 a 20 átomos de carbono, anhídrido maleico, alfa-olefinas  $C_{3-14}$ , arilvinilo  $C_{6-24}$  (por ejemplo, estireno), alcoxivinilo  $C_{1-12}$  o ariloxivinilo  $C_{6-24}$ . El grupo alquilo  $C_{1-12}$  es preferiblemente un grupo metilo, etilo, propilo o butilo. El grupo arilo  $C_{6-24}$  es preferiblemente fenilo, toliilo o naftilo.

30 Ejemplos de resinas (F) adecuadas son "Paraloid® EXL 5136" (Dow, EE.UU.), "Fusabond® A560 (DuPont, EE.UU.)" y "Elvacite® 2669" (Lucite, EE.UU.).

35 Tal como resulta evidente, el componente reticulable (F) contiene al menos un grupo ácido o éster (COOH/R) y opcionalmente, dependiendo de los (co)monómeros, un enlace insaturado en la cadena principal o una cadena lateral de la misma. Estos restos actúan como grupos reactivos para la reticulación.

Por ejemplo, el componente reticulable (F) puede ser de la fórmula general (a), (b) o (c)



50 indicando 1 un grado de polimerización promedio en número de preferiblemente 5-80, siendo R independientemente H o metilo, siendo  $R_n$  y  $R_m$  independientemente sustituyentes alifáticos de preferiblemente 1-12 átomos de carbono o el resto de la cadena de polímero, siendo  $R_1$  H o un sustituyente alifático de preferiblemente 1-12 átomos de carbono o un sustituyente aromático de preferiblemente 6-24 átomos de carbono, y siendo  $R_2$   $-C(R_3)=O$ , en el que  $R_3$  es OH o  $OR_4$ , en el que  $R_4$  es un sustituyente alifático de preferiblemente 1-12 átomos de carbono, dado el hecho de que al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  necesita contener esencialmente un enlace insaturado y/o un  $OR_x$ , grupo que actúa como sitio de reticulación activa. Se prefieren los grupos  $OR_x$ , OH, OMe y OEt.

55 La resina (F) puede estar presente en la formulación desde 1 hasta 100 phr, preferiblemente de 3 a 75 phr, especialmente preferido desde 5 hasta 60 phr. Se pretende que la resina (F) constituya una red secundaria dentro de la matriz de caucho vulcanizante o fácilmente vulcanizado. Esta red se constituye mediante curado por condensación y/o (poli)adición iónica o inducida por radicales. La resina reticulada puede actuar como red independiente, pero preferiblemente está unida a la red de caucho y/o la superficie de las partículas de carga. Esto último requeriría grupos  $OR_x$ , mientras que la unión al polímero elastomérico puede lograrse a través de  
60 covulcanización de sustituyentes insaturados de la resina. La figura 1 muestra la interpenetración del polímero de caucho y la red de resina con posibles variedades de unión tal como se describe a continuación. La red secundaria es rígida por definición, ya que es resinosa. Dependiendo de la longitud y el carácter de la estructura principal alifática de los compuestos de fórmula (b) y (c) representados por  $R_m$  y  $R_n$ , puede obtenerse una cierta flexibilidad, mientras que las configuraciones basadas en  $[(R_1)RC-CR(R_2)]_1$  (a) son de notable rigidez. Como consecuencia, la  
65 "dureza de contacto" o "rigidez" del material reivindicado puede aumentarse mediante

- i) la densidad de reticulación;
- ii) el nivel de covulcanización entre la red resinosa y de caucho;
- 5    iii) el nivel de condensación entre la resina y la carga;
- iv) el contenido total de resina (F) en el material reivindicado;
- v) la densidad.

10    La figura 2 muestra la influencia e interacción entre la dosificación de resina y la densidad con respecto a la resistencia a la compresión.

15    La reticulación de la resina (F) puede producirse sin un agente de reticulación externo. Opcionalmente, sin embargo, puede añadirse un sistema de catalizador y/o reticulación secundario (G), que inicia y/o acelera la reticulación secundaria de la resina (F), tal como, pero sin limitarse a compuestos de ácido o álcali para acelerar la policondensación, catalizadores de transferencia de fase (tal como emulsionantes, tensioactivos, etc.) para aumentar la velocidad y el nivel de reticulación proporcionando una mejor disponibilidad de los agentes reactivos, compuestos de metal y metal de transición para catalizadores, etc., y cualquier mezcla de los mismos.

20    El material reivindicado puede comprender componentes adicionales (H) tal como retardantes de la llama y sinergistas, biocidas, plastificantes, estabilizadores (por ejemplo frente al calor, UV, ozono, despolimerización/reversión, etc.), colores, etc., de cualquier clase en cualquier razón, incluyendo aditivos para mejorar sus propiedades de fabricación, aplicación, aspecto y de rendimiento, tales como, pero sin limitarse a inhibidores, retardantes, acelerantes, etc.; y/o aditivos para adaptarlo a las necesidades de las aplicaciones, tales como aditivos intumescentes y/o de formación de carbonizados, como compuestos de fósforo, vermiculita de expansión, perlita, grafito, para hacer que el material sea autointumesciente en caso de incendio, por ejemplo para fines de protección general y/o para cerrar y proteger por ejemplo penetraciones de tabiques y paredes; y/o sustancias que conducirán a un efecto autoceramificante frente a tuberías, penetraciones de paredes, etc. en caso de incendio, tales como compuestos de boro, compuestos que contienen silicio, etc.; y/o promotores de la adhesión interna para garantizar propiedades autoadhesivas en aplicaciones de coextrusión y colaminación, tales como ésteres de silicato, silanos funcionales, polioles, etc.; y/o aditivos que actúan como promotores de la adhesión interna para garantizar propiedades autoadhesivas en aplicaciones de coextrusión y colaminación, tales como ésteres de silicato, silanos funcionales, polioles, etc.

35    El material reivindicado puede comprender además fibras (I) como fibras largas, fibras cortadas o pulpa como tanto material de carga como agente de refuerzo, tales como fibras de vidrio, fibras de poliaramida y fibras de poliéster y así sucesivamente, y cualquier mezcla de las mismas.

40    El material reivindicado se expande y se reticula hasta una espuma de células abiertas o mayoritariamente cerradas, preferiblemente una espuma de células cerradas con un contenido de células cerradas de al menos el 70 %, y hasta una densidad de menos de 300 kg/m<sup>3</sup>, preferiblemente menos de 200 kg/m<sup>3</sup>, especialmente preferido menos de 150 kg/m<sup>3</sup> según la norma ISO 845, obteniendo una conductividad térmica de menos de 0,080 W/mK a 0 °C, preferiblemente menos de 0,060 W/mK a 0 °C, especialmente preferido menos de 0,050 W/mK a 0 °C según la norma EN 12667. La propiedad de barrera frente a la difusión de vapor de agua resultante es de al menos  $\mu$  2000, preferiblemente al menos  $\mu$  3000, especialmente preferido al menos  $\mu$  5000 según la norma EN 12086.

50    El material reivindicado puede prepararse mediante cualquier procedimiento convencional tal como mezclando los componentes en una mezcladora interna o un molino de rodillos. Los componentes requeridos pueden adquirirse de fabricantes reconocidos, por ejemplo algunas resinas tal como se describe para (F) (como Fusabond®, DuPont, EE.UU., o Paraloid, Rohm&Haas, Países Bajos), o pueden obtenerse fácilmente injertando productos químicos extendidos.

55    Una ventaja importante del material reivindicado es el hecho de que puede reticularse mediante métodos del estado de la técnica, bien examinados y económicos como curado con azufre, y que la covulcanización puede controlarse eligiendo el sistema de vulcanización apropiado.

60    Otra ventaja del material reivindicado es el hecho de que las resinas de tipo (F) ni son críticas con respecto a problemas medioambientales ni con respecto a otros componentes del material reivindicado.

65    Una ventaja adicional del material reivindicado es que puede producirse y procesarse de un modo económico en equipo comúnmente usado en la industria del caucho, tal como para procedimientos de mezclado y conformación, por ejemplo mediante moldeo, extrusión y otros métodos de conformación. Muestra versatilidad en las posibilidades de fabricación y aplicación. Puede extruirse, coextruirse, laminarse, moldearse, comoldearse, etc. como un único artículo o múltiples capas y por tanto puede aplicarse en la conformación sin restricciones sobre diversas superficies en las industrias automotriz, de transporte, aeronáutica, de edificación y construcción, del mueble, de la ingeniería

de maquinaria y muchas otras industrias.

Una ventaja resultante del material reivindicado es que puede transformarse y dársele una conformación mediante métodos convencionales que están extendidos en la industria y que no requiere equipo especializado.

5 Otra ventaja del material reivindicado es que puede dársele una conformación fácilmente mediante corte y molienda, por ejemplo mediante máquinas de CNC, lo que no es fácilmente viable con cauchos convencionales ya que ni darían una buena superficie ni tolerancias aceptables debido a su compresibilidad, o incluso desgarrar.

10 Una ventaja adicional del material reivindicado es que sus propiedades de caucho, como flexibilidad, bloqueo de la difusión, repelencia al agua, etc. casi se retienen incluso a altos niveles de dosificación de resina (F). La resistencia a la tracción y resistencia al desgarrar incluso aumentarán, y se creará una superficie significativamente más lisa y más resistente que facilita la manipulación, por ejemplo cuando se empuja espuma de aislamiento respectiva en tuberías. La flexibilidad remanente permite un montaje y adaptación mucho más fáciles a los requisitos de las aplicaciones que para espumas rígidas resistentes a la compresión de manera comparable, tales como de materiales termoplásticos y termoestable. La superficie dura y las propiedades de desgaste o tracción/desgarrar aumentadas hacen que el material reivindicado sea también ideal para fines de protección, lo que significa, materiales sensibles protectores frente a impacto, rotura, etc.

20 Una ventaja adicional del material reivindicado en comparación con espumas elastoméricas convencionales es el hecho de que sus propiedades de amortiguación de la vibración o el ruido pueden modificarse en un amplio intervalo alterando la rigidez.

25 Otra ventaja del material reivindicado es que será capaz de soportar una carga significativa en su estado vulcanizado y expandido, lo que lo hace ideal para su uso en aplicaciones en las que las espumas rígidas son demasiado frágiles y/o demasiado caras y/o demasiado difíciles de aplicar o adaptar, tal como en soportes de tuberías, bastidores de tuberías, aislamiento de instalaciones de subterráneas y subacuáticas, aislamientos y aplicaciones protectoras por debajo del pavimento u hormigón, etc. Por tanto, el uso del material reivindicado para dichas aplicaciones también se reivindica. Aplicaciones preferidas adicionales serían, por ejemplo, calentamiento a distancia y aislamiento industrial.

30 Una ventaja adicional del material reivindicado es que su versión vulcanizada y expandida es adecuada para una conformación 3D fácil mediante, por ejemplo, molienda o corte, creando una superficie lisa y robusta. El material reivindicado es ideal, por tanto, para crear cubiertas para estructuras de aislamiento complejas, tales como válvulas, montajes, piezas en T y L, etc. en donde no queda espacio entre la instalación y el material aislante; esta es una característica muy importante para impedir la condensación de humedad y la corrosión bajo el aislamiento cuando se consideran instalaciones frías o criogénicas. Por tanto, el uso del material reivindicado para dichas aplicaciones también se reivindica.

40 **Ejemplos**

En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se preparó un compuesto modelo elastomérico y el ejemplo comparativo C0 en una mezcladora interna. Para los ejemplos del material reivindicado C1-C7, se añadieron las resinas F1 y F2 al compuesto modelo en la última etapa de mezclado. Las composiciones se muestran en la tabla 1. La composición del compuesto modelo C0 es tal como sigue: polímero NBR 95 partes + polímero BR 5 partes = 100 partes de caucho; 65 phr (partes por cien partes de caucho) de termoplástico de PVC; 170 phr de carga de aluminio trihidratado; 65 phr de plastificante de cloroparafina de cadena larga; 10 phr de plastificante de aceite de soja epoxidado; 100 phr de agente de soplado de azodicarbonamida. Se llevó a cabo la vulcanización usando un sistema de ZDBC/ DPTU/azufre/ZnO con una razón y dosificación variables para obtener diferentes densidades finales. Se cortaron placas de muestra de 25 mm de grosor del material de lámina de C0-C7 que se obtuvo extruyendo y vulcanizando los compuestos sobre una línea de extrusión de espuma. Alterando los componentes del sistema de vulcanización así como los parámetros del horno de extrusión y vulcanización, se han obtenido dos densidades diferentes, "baja densidad LD" y "alta densidad HD", por compuesto. LD es de aproximadamente 60 kg/m<sup>3</sup>, mientras que HD significa aproximadamente 90 kg/m<sup>3</sup>. La variación en las densidades es de +/-5 puntos.

55 Tabla 1: Ejemplos y ejemplo comparativo para compuestos de espuma de caucho

	C0*	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
F1 [% en peso]	0	0	0,5	2	6	8	8	12
F2 [% en peso]	0	1	1,5	2	0	0	2	0

\* = ejemplo comparativo

60 F1 = Paraloid® EXL 5136, Dow, EE.UU.; F2 = Fusabond® A560, DuPont, EE.UU.

Se midieron las muestras vulcanizadas y expandidas para obtener la relación de fuerza/compresión comprimiendo

## ES 2 628 538 T3

5 las placas de muestra en una máquina Zwick® Z010 con una velocidad de 10 mm/min. La tabla 2 muestra los valores de resistencia a la compresión máximos. La figura 2 muestra en diagramas cómo puede alterarse la respuesta a la compresión mediante tanto la resina como la densidad. Comparando la figura 2b y 2c, por ejemplo, puede observarse que puede alcanzarse una resistencia a la compresión casi idéntica usando dos rutas diferentes: C5-HD o C7-LD.

Tabla 2: Respuesta a la compresión (en newtons) de los ejemplos y el ejemplo comparativo a altas y bajas densidades

Tasa de compresión/densidad	C0*	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
LD 0 %	1	1	1	1	1	1	1	1
LD 10 %	6,3	5,6	7,1	7,1	10,5	14,0	15,4	24,0
LD 20 %	11,5	10,1	12,3	13,2	18,1	21,3	21,4	32,1
LD 50 %	51,1	45,9	46,5	52,4	54,9	62,2	55,7	79,2
HD 0 %	1	1	1	1	1	1	1	1
HD 10 %	9,5	8,3	13,3	22,8	23,6	26,6	32,2	48,8
HD 20 %	15,7	14,8	21,8	32,2	30,7	33,7	39,7	54,1
HD 50 %	55,2	53,4	69,1	75,4	76,2	80,0	91,1	108,4

10

\* = ejemplo comparativo

LD/baja densidad = 60 kg/m<sup>3</sup>; HD/alta densidad = 90 kg/m<sup>3</sup>

15 Puede observarse a partir de la tabla 2 que hay incluso un efecto de ablandamiento a baja dosificación de F2, ya que la red secundaria o bien está alterando la red de caucho o bien ya que F2 que reacciona lentamente está insuficientemente reticulado. Aumentando el nivel de F2 y/o añadiendo una resina F1 más reactiva, la resistencia a la compresión aumenta significativamente.

## REIVINDICACIONES

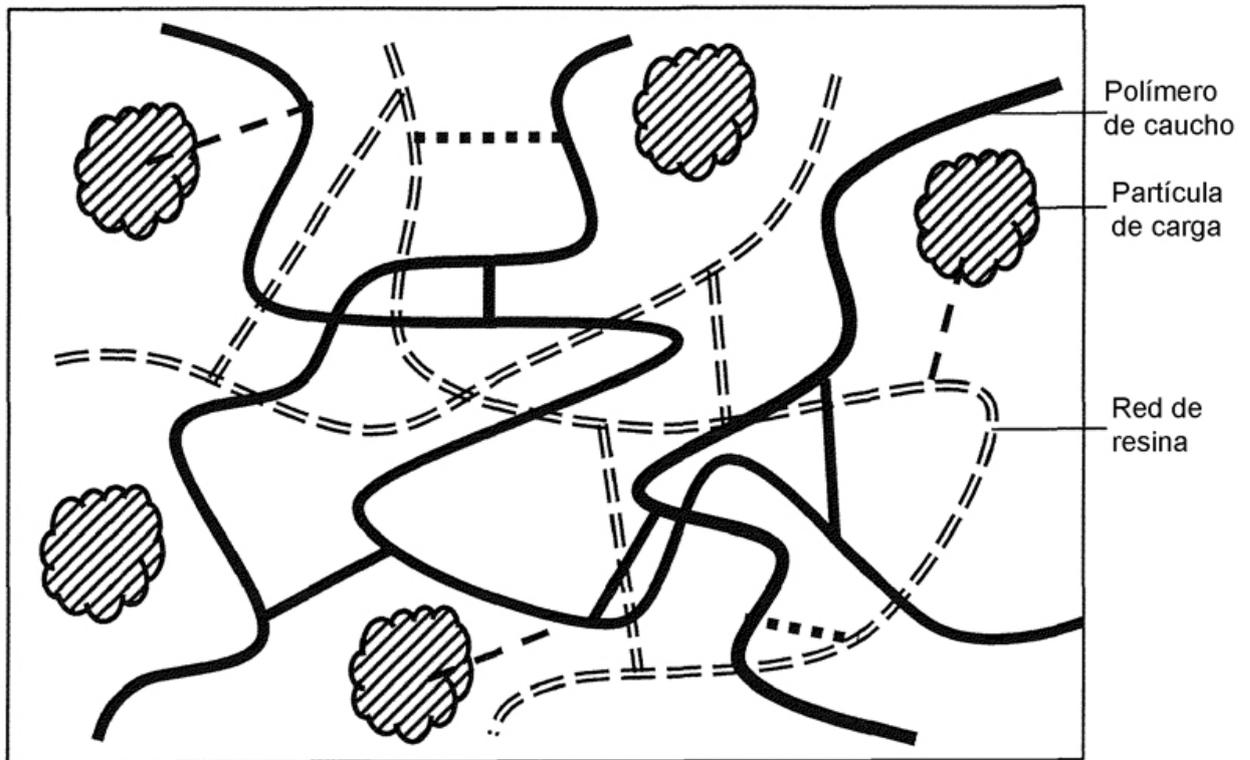
1. Material elastomérico expandible y reticulable, que comprende:
- 5 (A) al menos un polímero elastomérico y un sistema de reticulación, o al menos un elastómero termoplástico y opcionalmente, un sistema de reticulación;
- (E) un sistema de expansión; y
- 10 (F) al menos una resina reactiva, reticulable, que es un oligómero o (co)polímero que incluye al menos unidades estructurales derivadas de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o ésteres de los mismos, que puede tener opcionalmente uno o más dobles enlaces insaturados en la cadena principal o en una cadena lateral de la misma, y que tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de  $10^3$  a  $10^7$ ,
- 15 en el que la resina (F) se proporciona para constituir una red secundaria dentro de la matriz de caucho vulcanizante o fácilmente vulcanizado, pudiendo obtenerse la red secundaria mediante curado por condensación y/o (poli)adición iónica o inducida por radicales.
2. Material según la reivindicación 1, en el que la resina (F) satisface la fórmula general  $[(R_1)RC-CR(R_2)]_1$  y/o  $R_n(R_1)RC-CR(R_2)-R_m$  y/o  $R_n(R_1)C=C(R_2)-R_m$  indicando 1 un grado de polimerización promedio en número de preferiblemente 5-80;
- 20 siendo R independientemente H o metilo,
- 25 siendo  $R_n$  y  $R_m$  independientemente sustituyentes alifáticos de preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono o un resto de cadena de polímero,
- siendo  $R_1$  H o un sustituyente alifático de preferiblemente 1 a 12 átomos de carbono o un sustituyente aromático de preferiblemente 6 a 24 átomos de carbono,
- 30 y siendo  $R_2-C(R_3)=O$ , en el que  $R_3$  es OH o  $OR_4$ , en el que  $R_4$  es un sustituyente alifático, dado el hecho de que al menos uno de los sustituyentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  necesita esencialmente contener un enlace insaturado y/o un  $OR_x$  grupo que actúa como sitio de reticulación activa; se prefieren los grupos  $OR_x$  OH, OMe y OEt.
- 35 3. Material según la reivindicación 1 ó 2, en el que la resina (F) puede estar presente en la formulación a desde 1 hasta 100 phr, preferiblemente de 3 a 75 phr, especialmente preferido desde 5 hasta 60 phr.
4. Material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene adicionalmente cargas (C) a un nivel de 5 a 600 phr, preferiblemente de 20 a 350 phr.
- 40 5. Uso de un material elastomérico expandible y reticulable que comprende:
- (A) al menos un polímero elastomérico y un sistema de reticulación, o al menos un elastómero termoplástico y opcionalmente, un sistema de reticulación;
- 45 (E) un sistema de expansión; y
- (F) al menos una resina reactiva, reticulable, que es un oligómero o (co)polímero que incluye al menos unidades estructurales derivadas de ácido acrílico y/o ácido metacrílico o ésteres de los mismos, que puede tener opcionalmente uno o más dobles enlaces insaturados en la cadena principal o en una cadena lateral de la misma, y que tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de  $10^3$  a  $10^7$ ,
- 50 para la preparación de un producto de elastómero reticulando y expandiendo el material hasta una espuma de células cerradas o abiertas, de manera que la resina (F) se reticula para formar una red secundaria dentro de la matriz de caucho.
- 55 6. Producto de elastómero, que puede obtenerse reticulando y expandiendo el material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 hasta una espuma de células cerradas o abiertas, preferiblemente una espuma de células cerradas con un contenido de células cerradas de al menos el 70 %, en el que la resina (F) se reticula para formar una red secundaria dentro de la matriz de caucho.
- 60 7. Producto de elastómero según la reivindicación 6, que se expande hasta una densidad de menos de  $300 \text{ kg/m}^3$ , preferiblemente menos de  $200 \text{ kg/m}^3$ , especialmente preferido menos de  $150 \text{ kg/m}^3$  según la norma ISO 845, obteniendo una conductividad térmica de menos de  $0,080 \text{ W/mK}$  a  $0^\circ\text{C}$ , preferiblemente menos de  $0,060 \text{ W/mK}$  a  $0^\circ\text{C}$ , especialmente preferido menos de  $0,050 \text{ W/mK}$  a  $0^\circ\text{C}$  según la norma EN 12667, que presenta una propiedad de barrera de difusión frente al vapor de agua de al menos  $\mu 2000$ ,
- 65

## ES 2 628 538 T3

preferiblemente al menos  $\mu$  3000, especialmente preferido al menos  $\mu$  5000 según la norma EN 12086.

- 5 8. Procedimiento para fabricar el material según una de las reivindicaciones 1-4 o el producto de elastómero según las reivindicaciones 6 ó 7 en un procedimiento de mezclado en una etapa y un procedimiento de conformación en una etapa, preferiblemente conformación en un procedimiento de extrusión.
- 10 9. Uso del producto de elastómero según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, para aislamiento térmico y/o acústico y/o amortiguación acústica y/o de la vibración y/o protección mecánica.
- 10 10. Uso según la reivindicación 9, para aplicaciones que requieren soporte de carga así como aislamiento térmico y/o acústico.
- 15 11. Uso según la reivindicación 9, para la fabricación de soportes de tubería, ganchos de tubería y bastidores de tuberías.
- 15 12. Uso según la reivindicación 9, para la fabricación de partes estructuradas tridimensionales para fines de aislamiento térmico y/o acústico y/o protección mecánica mediante molienda y/o corte.
- 20 13. Uso según la reivindicación 9, para la fabricación de aislamiento estructural.
- 20 14. Uso según la reivindicación 9, para la fabricación de cubiertas de aislamiento para válvulas y montajes.
- 25 15. Uso según la reivindicación 9, para el aislamiento térmico y/o acústico de instalaciones subacuáticas, subterráneas o por debajo del pavimento u hormigón.
- 25 16. Uso según la reivindicación 9, para el aislamiento de instalaciones de calentamiento a distancia.

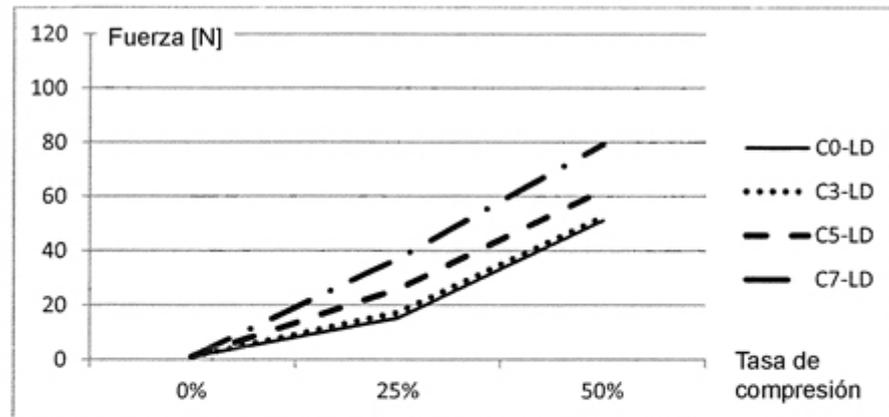
Figura 1



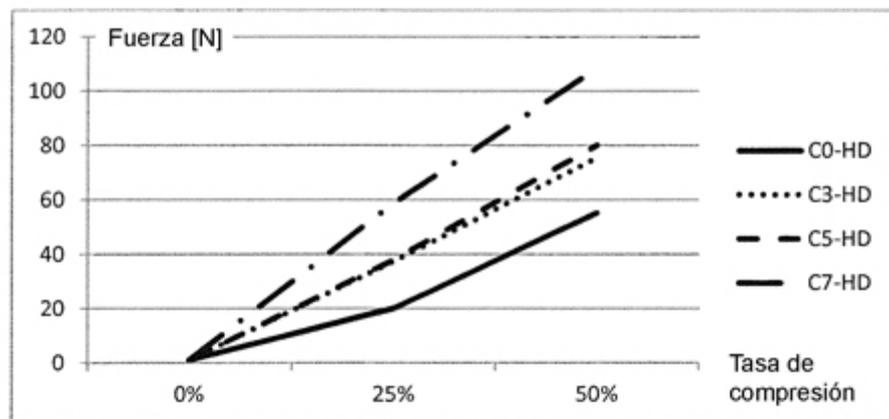
- interacciones/enlaces polímero-carga
- ..... interacciones/enlaces polímero-polímero
- reticulación de caucho
- ==== reticulación de resina

Figura 2

a)



b)



c)

