

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 630 388**

51 Int. Cl.:

C08L 27/16 (2006.01)

C08L 71/03 (2006.01)

B29C 61/06 (2006.01)

F16L 47/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2006 PCT/US2006/029106**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.02.0007 WO07016198**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2006 E 06800372 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.04.2017 EP 1907475**

54 Título: **Artículo retráctil en frío y método de fabricación de artículo retráctil en frío**

30 Prioridad:

28.07.2005 US 191838

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.08.2017

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.;
EVONIUK, CHRISTOPHER J. y
VORA, KRISHNAKANT P.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 630 388 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 retráctil en frío y método de fabricación de artículo retráctil en frío

5 **Campo**

La presente invención se refiere generalmente a artículos retráctiles en frío para su uso en diversas aplicaciones. En particular, la presente invención se refiere a artículos retráctiles en frío formados a partir de una composición que incluye un fluoroelastómero y una epiclohidrina.

10

Antecedentes

Los artículos retráctiles en frío se usan en una diversidad de aplicaciones diferentes tales como, por ejemplo, empalmes de longitudes de alambre o cable y protección, sellado y/o aislamiento de sustratos frente a condiciones ambientales adversas. Los ejemplos de industrias que usan artículos retráctiles en frío incluyen industrias de automoción, aeroespacial, de generación de energía, telecomunicación, química y defensa.

15

Normalmente, un artículo retráctil en frío convencional comprende un miembro tubular u otro producto moldeado que es capaz de expandirse y montarse en un estado expandido sobre un núcleo de soporte que se puede retirar. El núcleo de soporte es normalmente hueco para permitir que el núcleo de soporte se alimente sobre un sustrato. El núcleo de soporte está normalmente diseñado para colapsar bajo demanda y permitir la retracción del artículo retráctil en frío en contacto con un sustrato ubicado en el interior del núcleo de soporte. Para una aplicación concreta, el artículo retráctil en frío se escoge normalmente de forma que, cuando se libera del núcleo en ausencia de un sustrato, experimentará retracción desde el estado expandido sobre el núcleo hasta un estado relajado que tiene un diámetro interno más pequeño que el diámetro externo del sustrato deseado. Cuando se desarrolla sobre el sustrato, dicho dimensionamiento evita que el artículo retráctil en frío se relaje por completo desde el estado expandido, lo que garantiza una unión exacta entre el artículo retráctil en frío y el sustrato. Una vez que el artículo retráctil en frío se transporta sobre el sustrato, el artículo retráctil en frío sigue en estado parcialmente expandido durante la vida de su unión con el sustrato.

20

25

30

Se conoce la formación de artículos retráctiles en frío a partir de composiciones elastoméricas que incluyen un elastómero para facilitar la expansión y la contracción del artículo sin ruptura o fisuración. Los ejemplos de elastómeros conocidos empleados en los artículos retráctiles en frío incluyen caucho EPDM o caucho de silicona.

35

El documento WO 2004/108821 A1 describe artículos retráctiles en frío que incluyen composiciones de fluoroelastómero y cargas tales como TiO₂ o negro de carbono. El documento JPS-62 84153 describe composiciones curadas con peróxido que comprenden fluoroelastómero, caucho de epiclohidrina y negro de carbono, usadas en tubos flexibles para sistemas de combustibles para automóviles resistentes a la gasolina.

40

Breve sumario de la invención

Aunque se sabe que los artículos retráctiles en frío generalmente se comportan de manera satisfactoria a bajas temperaturas tales como, por ejemplo, temperatura ambiente, resulta deseable aumentar la estabilidad de los artículos retráctiles en frío a temperaturas elevadas que pueden darse en determinadas configuraciones. Además, resulta deseable aumentar la resistencia de los artículos retráctiles en frío frente a la degradación cuando se exponen a sustancias ácidas, sustancias cáusticas o fluidos de hidrocarburos.

45

Existe una necesidad de artículos retráctiles en frío que se puedan usar de forma estable en entornos de temperatura elevada y/o entornos expuestos a diversas sustancias químicas, sustancias químicas cáusticas o fluidos de hidrocarburos.

50

La presente invención incluye diversas composiciones elastoméricas que resisten el desgarro a temperaturas elevadas. Las composiciones elastoméricas incluyen un fluoroelastómero y una epiclohidrina. En algunas realizaciones, las composiciones elastoméricas incluyen un pigmento, un absorbente de haz de energía y/o un material de carga.

55

La presente invención además incluye artículos retráctiles en frío que incluyen un miembro elastomérico formado a partir de las composiciones elastoméricas. En una realización, el miembro elastomérico no experimenta desgarro al tiempo que se mantiene durante siete días a una temperatura de 150 °C en un estado radialmente expandido al 200%. En una realización, el miembro elastomérico incluye un identificador inducido por haz de energía sobre una superficie externa del miembro elastomérico.

60

La presente invención además incluye métodos de formación de artículos retráctiles en frío a partir de composiciones elastoméricas. En una realización, los artículos retráctiles en frío se curan en una atmósfera libre de oxígeno y/o libre de agua. En otra realización, los artículos retráctiles en frío se irradian.

65

Breve descripción de los dibujos

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

5 La Fig. 2 es una vista en perspectiva del artículo retráctil en frío de la Fig.1 en un estado expandido sobre un núcleo.

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

10 La Fig. 4 es una vista en perspectiva del artículo retráctil en frío de la Fig. 1 parcialmente ubicado sobre el núcleo de la Fig. 2 y parcialmente desplegado sobre el sustrato de la Fig. 3.

15 La Fig. 5 es una vista en perspectiva del artículo retráctil en frío de la Fig.1 que incluye una marca discriminante y completamente desplegado sobre el sustrato de la Fig. 3.

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

20 La Fig. 7 es una vista en perspectiva del artículo retráctil 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 retráctil en frío corrugado de la presente invención.

25 Descripción detallada

La presente invención incluye composiciones elastoméricas, según la reivindicación 1, que incorporan al menos un fluoroelastómero y una epiclorhidrina e incluye artículos retráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas. El término “epiclorhidrina”, en la presente memoria, se refiere a cualquier sustancia que contiene epiclorhidrina, incluido cualquier polímero que contiene monómeros de epiclorhidrina, tal como, por ejemplo, homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros que contienen epiclorhidrina. La expresión “retráctil en frío”, en la presente memoria, se define como la capacidad de un artículo (o una parte de un artículo) para retraerse desde un estado expandido hasta un estado relajado, o parcialmente expandido, con condiciones de temperatura ambiente (p. ej., aproximadamente 20 °C - 25 °C) y en ausencia de calentamiento. En algunas realizaciones, los artículos retráctiles en frío de la presente invención incluyen un miembro elastomérico formado a partir de una composición elastomérica que exhibe una resistencia química mejorada y propiedades de desgarro mejoradas en los estados expandidos a temperaturas elevadas.

40 Los elastómeros se incluyen en las composiciones elastoméricas de artículos retráctiles en frío para permitir que los artículos retráctiles en frío se expandan desde un estado relajado hasta un estado expandido, al tiempo que se permite también que los artículos experimenten de nuevo retracción en frío hasta el estado relajado. Se incluye una mezcla de fluoroelastómero y epiclorhidrina en las composiciones elastoméricas de la presente invención. Algunas realizaciones de artículos retráctiles en frío de la presente invención se pueden exponer, en estado expandido, a temperaturas de al menos aproximadamente 150 °C durante un período de tiempo expandido sin exhibir, tras inspección visual por el ojo humano, nada de separación, desgarro o ruptura.

50 A menos que se afirme lo contrario, todas las concentraciones de la presente memoria se expresan en partes en peso por cada cien partes en peso de caucho (phr), definiéndose el caucho como el peso total tanto de fluoroelastómero como de epiclorhidrina. De este modo, en la presente memoria, el phr de un componente particular representa las partes en peso del componente con respecto a 100 partes totales en peso de fluoroelastómero y epiclorhidrina.

Se puede incluir una amplia gama de concentraciones de epiclorhidrina y fluoroelastómero en las composiciones elastoméricas de la presente invención. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la concentración de fluoroelastómero en las composiciones elastoméricas de la presente invención varía de 10 partes o más en peso del fluoroelastómero a 60 partes o menos en peso de fluoroelastómero, por cada 100 partes totales en peso de fluoroelastómero y epiclorhidrina, y la concentración de epiclorhidrina en las composiciones elastoméricas varía de 40 partes o más en peso de epiclorhidrina a 90 partes o menos en peso de epiclorhidrina, por cada 100 partes totales en peso de fluoroelastómero y epiclorhidrina. En la presente memoria, en el contexto de los polímeros que contienen epiclorhidrina (p. ej., homopolímeros, copolímeros, terpolímeros y tetrapolímeros que contienen epiclorhidrina), las partes en peso de epiclorhidrina se refieren al peso total del polímero que contiene la epiclorhidrina.

65 Algunos ejemplos de fluoroelastómeros apropiados para su uso en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen copolímeros elastoméricos fluorados (es decir, polímeros procedentes de dos o más monómeros diferentes), terpolímeros elastoméricos fluorados (es decir, polímeros procedentes de tres monómeros diferentes) y polímeros elastoméricos fluorados que incluyen más de tres monómeros diferentes. Algunos ejemplos de copolímeros elastoméricos fluorados apropiados incluyen copolímeros de fluoruro de vinilideno, tetrafluoroetileno y

hexafluoropropileno (p. ej., el producto DAI-EL G-801 y el producto DAI-EL G-802, ambos comercialmente disponibles en Daikin Industries de Osaka, Japón) y copolímeros de fluoruro de vinilideno y tetrafluoroetano-perfluoro(metil vinil éter) (p. ej., el producto VTR 8500 o producto VTR 8650, ambos comercialmente disponibles en DuPont-Dow Elastomer of Wilmington, DE). Los ejemplos de terpolímeros elastoméricos fluorados apropiados incluyen terpolímeros de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno. En algunas realizaciones, el fluoroelastómero se puede modificar con yodo u otro material para facilitar la reticulación del fluoroelastómero.

Los ejemplos de epíclorhidrinas apropiadas para su uso en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen homopolímeros de epíclorhidrina, copolímeros que contienen epíclorhidrina, terpolímeros que contienen epíclorhidrina y polímeros elastoméricos procedentes de epíclorhidrina y tres o más monómeros diferentes. Los ejemplos de copolímeros particularmente apropiados de epíclorhidrina incluyen copolímeros de epíclorhidrina y óxido de etileno y copolímeros de epíclorhidrina y éter alilglicídico. Los ejemplos particulares de terpolímeros de epíclorhidrina apropiados incluyen terpolímeros de epíclorhidrina, óxido de etileno y éter alilglicídico (p. ej., el producto T3000L o HYDRIN® SC1000 comercialmente disponible en Zeon Chemicals L.P. de Louisville, KY); y terpolímeros de epíclorhidrina, óxido de propileno y éter alilglicídico.

Además del fluoroelastómero y epíclorhidrina, las composiciones elastoméricas de la presente invención también pueden incluir materiales opcionales adicionales tales como, fluoroplásticos además de fluoroelastómeros, pigmentos, absorbentes de haz de energía, antioxidantes, agentes estabilizadores, cargas, aceites, coadyuvantes de procesado, neutralizantes, modificadores de reología, agentes de acoplamiento de silano, materiales de reticulación (p. ej., co-agentes de reticulación y aceleradores de curado), lubricantes, retardadores de llama, agentes sinérgicos de retardador de llama, antimicrobianos, y otros aditivos conocidos 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 refuerzo basado en sílice se incluye en la composición elastomérica de la presente invención para mejorar las propiedades de división y desgarro de los artículos retráctiles en frío (formados a partir de la composición elastomérica) a temperaturas elevadas. La concentración de la carga de refuerzo en la composición elastomérica de la presente invención es tan baja como 1,25 phr tan elevada como 30 phr, en base en peso. En otras realizaciones, la concentración de la carga de refuerzo en la composición elastomérica puede ser tan baja como 20 phr tan elevada como 25 phr, en base en peso.

En la presente memoria, la "carga de refuerzo basada en sílice" se define para que incluya todos los compuestos de la fórmula SiO_2 (p. ej., sílice pura); todas las composiciones que incluyen al menos aproximadamente diez por ciento en peso de SiO_2 y/o un derivado de SiO_2 , basado en el peso total de la composición; todos los silicatos; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. Los ejemplos de cargas de refuerzo basadas en sílice apropiadas incluyen sílice (también denominada como dióxido de silicio); sílice tratada con silano; sílice pirógena (p. ej., tal como el producto CABOSIL® M-5 disponible comercialmente en Cabot Corporation of Billerica, MA); sílice pirógena tratada con silano, por ejemplo, el producto AEROSIL® R972, el producto AEROSIL® R974 y el producto AEROSIL® 200 que están todos disponibles comercialmente en Degussa Company of Parsippany, NJ y la línea CABOSIL® de productos de sílice pirógena tratada con silano, disponibles comercialmente en Cabot Corporation of Billerica, MA; silicatos; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. Los ejemplos de silicatos apropiados incluyen silicato de calcio, silicato de aluminio y mezclas de estos.

En algunas realizaciones, el tamaño medio de partícula de la carga de refuerzo basada en sílice puede ser inferior a 30 nanómetros (nm). En otras realizaciones, el tamaño medio de partícula de la carga de refuerzo basada en sílice puede ser inferior a 10 nm y tan elevada como 20 nm.

Los ejemplos de absorbentes de haz de energía apropiados para su uso en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen PolyOne Material N.º AD 3000051160 ("Stan-Tone MB-27838 Black"), PolyOne Material Producto N.º CC10041306WE y "Stan-Tone MB-29293" (todos disponibles en PolyOne Corporation of Suwanee, Georgia); RTP Material N.º RTP 0299 x 102892 SSL-801191, disponible en RTP Company of Winona, Minnesota; Material N.º 00025275, disponible en Clariant Masterbatches Division of Albion, Michigan; Ticona Material N.º 1000-2LM ND3650, disponible en Ticona of Summit, New Jersey; BASF Material N.º NPP TN020327 ("Ultramid B3K LS Black 23189"), disponible en BASF Corporation Performance Polymers of Mt. Olive, New Jersey; y combinaciones de los mismos. Estos materiales absorbentes de haz de energía pueden incluir dióxido de titanio, mica y combinaciones de los mismos. El dióxido de titanio puede funcionar por un lado como pigmento y por otro, como absorbente de haz de energía, como se comenta en Birmingham, Jr. et al., US-5.560.845.

Las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen un pigmento o combinación de pigmentos para ejercer un efecto sobre el color de base de artículos retráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas de la presente invención. Los ejemplos de pigmentos apropiados incluyen dióxido de titanio; negro de carbón; óxido de cinc; azul de presión; sulfuro de cadmio; óxido de hierro; cromatos de plomo, cinc, bario y calcio; azo; tioindigo; antraquinona; antoantrona; trifenonadioxazina; pigmentos de colorante graso; pigmentos de ftalocianina, tales como pigmento de ftalocianina y sus derivados; pigmento de quinacridona; pigmentos comercialmente disponibles con las designaciones de "Cinquasia", "Cromophtal", "Filamid", "Filester", "Filofin", "Hornachrome", "Horna Molybdate", "Hornatherm", "Irgacolor",

“Irgalite”, “Irgasperse”, “Irgazin”, “Micranyl”, “Microlen”, “Microlith”, “Microsol” y “Unisperse”, todos de Ciba Specialty Chemicals of Tarrytown, NY; y cualquier combinación de cualquiera de estos en cualquier proporción. En algunas realizaciones, el color y la concentración del (de los) pigmento(s) incorporado(s) en la composición elastomérica puede depender de cuánto absorbente de haz de electrones se incorpore. Como ejemplo, se puede usar un pigmento de color amarillo en combinación con un absorbente de haz de energía para dar lugar a artículos retráctiles en frío que, cuando se exponen a un haz de energía focalizado, exhiben una marca discriminante inducida por haz de energía de alto contraste.

Los ejemplos de antioxidantes apropiados para su uso en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen disoluciones de 2-mercaptotoluimidazol cinc en aceite de proceso de petróleo (p. ej., “Vanox ZMTI” y “Vanox MTI” disponibles comercialmente en R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Connecticut); mezclas de difenilaminasociladas (p. ej., “Agerite Stalite” disponible comercialmente en R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, Connecticut); antioxidantes basados en sustancias fenólicas (p. ej., IRGANOX® 1010 disponible comercialmente en Ciba Specialty Chemicals); antioxidantes de tipo amina aromática (p. ej., NAUGARD® 445 disponible comercialmente en Crompton Corporation of Middlebury, Connecticut); y combinaciones de estos. Algunos ejemplos de concentraciones de antioxidante en las composiciones elastoméricas de la presente invención varían de un valor tan bajo como aproximadamente 0 phra tan elevado como aproximadamente 3 phr, en base en peso.

Los aceites de ejemplo que se pueden incluir de forma apropiada en las composiciones elastoméricas de la presente invención incluyen aceites de hidrocarburos (p. ej., poli(clorotrifluoroetileno) comercialmente disponible en Halocarbon Production Corporation of River Edge, NJ, con la designación comercial de Halocarbon 95).

Los agentes de reticulación de peróxido para composiciones elastoméricas se encuentran comercialmente disponibles en R.T. Vanderbilt Company, Inc. of 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® DCP-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); alfa, alfa-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 cualquiera de estos en cualquier proporción. Los ejemplos de concentraciones de agente de reticulación apropiados en las composiciones elastoméricas de la presente invención varían de un valor tan bajo como 1 phr hasta un valor tan elevado como 5 phr, en base en peso.

Los co-agentes de reticulación se pueden incorporar en las composiciones elastoméricas de la presente invención para mejorar la reacción de reticulación. Los ejemplos de co-agentes de reticulación para la incorporación en las composiciones elastoméricas incluyen isocianuratos de trialilo (p. ej., el producto TAIC DLC-A comercialmente disponible en Nastrochem Inc. de Savannah, GA) y co-agentes acrílicos. Los ejemplos de co-agentes acrílicos apropiados incluyen monómeros multifuncionales, tales como monómeros difuncionales y trifuncionales. Los ejemplos de monómeros difuncionales apropiados incluyen los siguientes, que se encuentran comercialmente disponibles en Sartomer Company, Inc., Exton, Pennsylvania: diacrilato de 1,3-butilen glicol, dimetacrilato de 1,3-butilen glicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexano diol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, monómero de dimetacrilato alifático, diacrilato alifático alcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanolalcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanolalcoxilado, diacrilato de ciclohexanodimetanolalcoxilado, diacrilato de hexanodiolalcoxilado, diacrilato de hexanodiolalcoxilado, diacrilato de hexanodiolalcoxilado, diacrilato de neopentil glicol alcoxilado, diacrilato de neopentil glicol alcoxilado, monómero de dimetacrilato aromático, diacrilato e hidroxipivalato de neopentilglicol modificado con caprolactona, diacrilato de ciclohexanodimetanol, dimetacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de dietilen glicol, dimetacrilato de dietilen glicol, diacrilato de dipropilen glicol, alfa diacrilato de bisfenol etoxilado (10), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado (2), alfa diacrilato de bisfenol etoxilado (3), alfa diacrilato de bisfenol toxilado (30), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado (30), alfa diacrilato de bisfenol etoxilado (4), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado (4), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado (8), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado, alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado, dimetacrilato de bisfenol etoxilado (10), alfa dimetacrilato de bisfenol etoxilado (6), dimetacrilato de etilen glicol, diacrilato de trimetilolpropano modificado con hidroxipivalaldehído, diacrilato de neopentil glicol, dimetacrilato de neopentil glicol, diacrilato de polietilen glicol (200), diacrilato de polietilen glicol (400), dimetacrilato de polietilen glicol (400), diacrilato de polietilen glicol (600), dimetacrilato de polietilen glicol (600), dimetacrilato de polietilen glicol, dimetacrilato de polipropilen glicol (400), diacrilato de neopentil glicol propoxilado (2), diacrilato de tetraetilen glicol, dimetacrilato de tetraetilen glicol, diacrilato de triciclohexanodimetanol, diacrilato de trietilen glicol, dimetacrilato de trietilen glicol, diacrilato de tripropilen glicol, diacrilato de tripropilen glicol y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de monómeros trifuncionales apropiados incluyen trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de concentraciones de co-agente de reticulación en las composiciones elastoméricas de la

presente invención varían de un valor tan bajo como 0,5 phr hasta un valor tan elevado como 4,5 phr, en base en peso.

5 La composición elastomérica de la presente invención se puede preparar por medio de mezcla del fluoroelastómero y la epiclorhidrina en un aparato de mezcla apropiado. Por ejemplo, los componentes de la composición elastomérica, incluidos el fluoroelastómero y la epiclorhidrina, pueden combinarse generalmente en cualquier orden en un aparato de mezcla apropiado a una temperatura de componente de aproximadamente 60 °C.

10 También se pueden incluir materiales adicionales opcionales con el fluoroelastómero y la epiclorhidrina antes de la mezcla. Si se incorporan co-agentes de reticulación en la composición elastomérica, los componentes que incluyen el fluoroelastómero y la epiclorhidrina se mezclan juntos en una primera etapa de mezcla como se ha descrito con anterioridad. Los agentes de reticulación y co-agentes de reticulación se mezclan después en la composición elastomérica en una segunda etapa de mezcla a una temperatura más baja que la primera temperatura de mezcla, tal como entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 100 °C para evitar la reticulación prematura.

15 La composición elastomérica se puede conformar después en un artículo retráctil en frío por medio de cualquier proceso tal como, por ejemplo, extrusión o moldeo. En algunas realizaciones, la composición elastomérica del artículo retráctil en frío se cura, usando un proceso de curado, para afectar a la reticulación de la composición elastomérica. Algunos ejemplos de procesos de curado apropiados incluyen, p. ej., condiciones de presión y temperatura elevadas (p. ej., autoclavado), irradiación o cualquier otro proceso de curado conocido en la técnica.

20 En algunas realizaciones, el artículo retráctil en frío se puede someter a autoclavado en una atmósfera libre de oxígeno y/o libre de agua, usándose la atmósfera libre de oxígeno y/o libre de agua en lugar de vapor. En la presente memoria, salvo que se indique lo contrario, la expresión "atmósfera libre de oxígeno" se refiere a una atmósfera de un volumen ajustado 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 la expresión "atmósfera libre de agua" se refiere a una atmósfera de un volumen ajustado de gas que incluye menos de aproximadamente 0,1 por ciento en volumen de vapor de agua, basado en el volumen total de gas en la atmósfera. Los ejemplos de atmósferas libres de oxígeno incluyen atmósferas que incluyen más de aproximadamente 99% en volumen de gas de nitrógeno, argón, gas, gas de helio, gas de xenón, gas de neón, cualquier otro gas inerte apropiado, y combinaciones de cualquiera de estos en cualquier proporción. Por ejemplo, el tubo de la presente invención se puede curar en autoclave en un molde. En la presente memoria, el término "tubo" se refiere a un cilindro hueco abierto en ambos extremos. En una realización, en primer lugar se forma el tubo (p. ej., mediante extrusión) y después se coloca dentro de ranuras en espiral de un molde de aluminio. El molde se coloca en una prensa caliente 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 está conectado a un suministro de gas de nitrógeno presurizado que contiene aproximadamente 99,5% de gas de nitrógeno en volumen. El molde se puede purgar durante aproximadamente dos minutos con el suministro de gas de nitrógeno presurizado a un caudal de aproximadamente 1,13 m³ cúbicos (40 pies cúbicos) de gas de nitrógeno presurizado. Se puede usar cualquier otro tiempo de purga y caudal suficiente para reducir el oxígeno y/o la humedad hasta niveles aceptables. Tras la purga inicial, se sella el molde, y se puede mantener la presión en el interior del molde en aproximadamente 1,38 megapascales(MPa) (200 libras por pulgada cuadrada (psi)) durante aproximadamente 20 minutos. Después, se libera el molde y se permite que la presión del molde vuelva a presión atmosférica. El tubo se puede retirar después del molde y enfriar.

45 En otra realización, los artículos retráctiles en frío se pueden irradiar tras haber conformado los artículos retráctiles en frío para el curado. Dicho curado se puede lograr, por ejemplo, mediante sellado individual de los artículos retráctiles en frío en bolsas de polietileno y sometiendo las bolsas (y los contenidos de las bolsas) a una dosificación de irradiación inferior a aproximadamente $1,5 \times 10^{-4}$ Gy (15 Mrads) de una máquina de haz de electrones de 4,5 MeV (comercialmente disponible en Radiation Dynamics Inc. de Edgewood, NY). En algunas realizaciones, las composiciones elastoméricas, empleadas en los artículos retráctiles en frío objeto de irradiación pueden incluir un sensibilizador de haz de electrones, tal como isocianurato de trialilo (p. ej., el producto TAIC DLC-A comercialmente disponible en Natrochem Inc. de Savannah, GA).

50 Las composiciones elastoméricas de la presente invención se pueden formar para dar lugar a artículos retráctiles de cualquier forma o configuración geométrica conocida en la técnica. Algunos ejemplos no exhaustivos de artículos retráctiles en frío incluyen tubos, placas y estructuras con ramificaciones múltiples (es decir, estructuras de tipo tubo con múltiples entradas y/o salidas).

55 Los artículos retráctiles en frío de la presente invención (formados a partir de las composiciones elastoméricas de la presente invención) pueden exhibir diversas propiedades mecánicas ventajosas en diversas combinaciones bajo diversas condiciones ambientales (p. ej., temperatura ambiente o 150 °C). En algunas realizaciones, los artículos retráctiles en frío de la presente invención tal como tubos y placas pueden exhibir un estiramiento hasta rotura de al menos aproximadamente 450% a temperatura ambiente y/o un estiramiento hasta rotura de al menos aproximadamente 250% a 150 °C, cuando se someten a ensayo de acuerdo con los procedimientos de la sección Property Analysis and Characterization Procedure del presente documento. Algunas realizaciones de los artículos retráctiles en frío de la presente invención tal como tubos y placas pueden exhibir una deformación permanente en porcentaje inferior a aproximadamente 35% a 100 °C, cuando se someten a ensayo de acuerdo con los procedimientos de la sección Property Analysis and Characterization Procedure. Además, algunas realizaciones de los tubos y placas formados a partir de las

composiciones de la presente invención pueden exhibir una deformación permanente inferior a aproximadamente 25% a 100 °C. En algunas realizaciones, las placas formadas a partir de las composiciones de la presente invención pueden exhibir una deformación permanente en porcentaje inferior a aproximadamente 20% a 100 °C.

5 Diversas realizaciones de los artículos retráctiles en frío de la presente invención resisten el desgarro y la separación a temperaturas elevadas. Por ejemplo, algunas realizaciones de los artículos retráctiles en frío de la presente invención resisten el desgarro cuando se mantienen en un estado expandido durante un período de tiempo ampliado (p. ej., siete días en un estado radialmente expandido a 200%) a una temperatura elevada de aproximadamente 150 °C.

10 Diversas realizaciones de los artículos retráctiles en frío de la presente invención exhiben una resistencia química frente a sustancias tales como, por ejemplo, combustible diésel y fluido hidráulico. Algunas realizaciones de los artículos retráctiles en frío de la presente invención exhiben un aumento de peso en porcentaje inferior a aproximadamente un 25%, cuando se sumergen en el combustible diésel a aproximadamente 49 °C durante 24 horas y/o un aumento de peso en porcentaje inferior a aproximadamente 10% cuando se sumergen en un fluido hidráulico a aproximadamente 71 °C durante 24 horas.

15 La Fig. 1 muestra un artículo 10 retráctil en frío de la presente invención en un estado relajado inicial antes de cualquier expansión. El artículo 10 retráctil en frío incluye una pared radial 11, una superficie interna 14 y una superficie externa 16.

20 Cuando el artículo 10 retráctil en frío está en estado relajado inicial, la pared radial 11 tiene una longitud longitudinal A, un diámetro interno B, un diámetro externo C y un espesor de capa D. La longitud longitudinal A y el diámetro interno B pueden variar en base a las necesidades individuales de una aplicación concreta, tales como por ejemplo, las dimensiones de un sustrato sobre el cual se coloca el artículo 10 retráctil en frío. El diámetro externo C se determina generalmente por medio del diámetro interno B y el espesor de capa D, en el que el espesor de capa D es sustancial y comúnmente uniforme alrededor de una circunferencia E y a lo largo de una longitud A del artículo 10 retráctil en frío. El espesor de capa D es, de manera deseable, suficientemente fino para permitir que el artículo 10 retráctil en frío se expanda de forma sencilla desde el estado relajado inicial tras aplicación de fuerzas de expansión.

25 Los ejemplos de espesor de capa D apropiado varían de un valor tan bajo como aproximadamente 0,15 centímetros (0,060 pulgadas) hasta un valor tan elevado como aproximadamente 0,63 centímetros (0,25 pulgadas). Los ejemplos de diámetro interno B varían desde un valor tan bajo como aproximadamente 0,5 centímetros (0,2 pulgadas) a un valor tan elevado como aproximadamente 7,62 centímetros (3 pulgadas).

30 Diversas etapas de un método para desplegar el artículo 10 retráctil en frío se muestran en las Figs.2-5. El artículo 10 retráctil en frío se muestra en estado expandido sobre el núcleo 18 en la Fig. 2. En la Fig. 3 se muestra un sustrato 20 a insertar en el núcleo 18 que soporta la forma expandida del artículo 10 retráctil en frío. En la Fig. 4 se muestra el artículo 10 retráctil en frío generalmente desplegado desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20. En la Fig. 5 se muestra el artículo 10 retráctil en frío generalmente desplegado sobre el sustrato 20. El artículo 10 retráctil en frío puede proteger el sustrato 20 y/o puede identificar el sustrato 20, que puede, por ejemplo, comprender un alambre, un cable, un tubería que transporta un fluido o un conducto.

35 Para desplegar el artículo 10 retráctil en frío sobre el sustrato 20, en primer lugar se expande transversalmente (o radialmente) el artículo 10 retráctil en frío desde el estado relajado inicial hasta el estado expandido y se orienta sobre el núcleo 18, como se muestra en la Fig. 2. En la presente memoria, los términos “expandido” y “expansión” y la expresión “estado expandido” y similares, hacen referencia a una expansión de corte transversal que aumenta el diámetro interno B y el diámetro externo C, al contrario que una expansión longitudinal que aumenta la longitud longitudinal A, a través de la cual se permite dicha expansión longitudinal. El artículo 10 retráctil en frío se puede expandir y colocar sobre el núcleo 18 de cualquier manera convencional. El núcleo 18 generalmente puede tener cualquier estructura que resulte apropiada para conservar el artículo 10 retráctil en frío en estado expandido. Por ejemplo, el núcleo 18 puede ser un tubo de plástico, hueco y rígido.

40 Cuando el artículo 10 retráctil en frío está en estado expandido, como se muestra de la mejor manera en la Fig. 2, la pared radial 11 tiene una longitud longitudinal A', un diámetro interno B', un diámetro externo C' y un espesor de pared D'. Debido a la expansión, el diámetro interno B' y el diámetro externo C' son más grandes que el diámetro interno B y el diámetro externo C, respectivamente. La expansión apropiada del artículo 10 retráctil en frío puede generalmente variar de aproximadamente 150% a aproximadamente 400%, en la que la expansión se caracteriza en términos de porcentaje de expansión del diámetro interno B con respecto al diámetro interno B'. La expansión particularmente apropiada del artículo 10 retráctil en frío puede generalmente variar de aproximadamente 200% a aproximadamente 300%.

45 El sustrato 20 puede insertarse dentro del núcleo 18 sujetando la forma expandida del artículo 10 retráctil en frío como se muestra en la Fig. 3. En algunas realizaciones, el sustrato 20 se pueden centrar dentro de la parte hueca del núcleo 18 usando dedos de guía (no mostrados) presentes dentro del núcleo 18. Una vez que se ha insertado el sustrato 20 dentro del núcleo 18, el artículo 10 retráctil en frío se transporta desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20, como se muestra en la Fig. 4. El transporte se puede lograr de varias maneras, tal como mediante deslizamiento del artículo 10 retráctil en frío desde el núcleo 18 sobre el sustrato 20, o mediante colapso y retirada del núcleo 18 y, de este modo, permitiendo que el artículo 10 retráctil en frío englobe y se una con el sustrato 20.

5 Cuando se retira el artículo 10 retráctil en frío del núcleo 18, el artículo 10 retráctil en frío se retrae desde el estado expandido hasta (pero no necesariamente de forma completa hasta) el estado relajado inicial. Si el artículo 10 retráctil en frío alcanza o no el estado relajado depende del diámetro del sustrato 20. El sustrato 20 puede tener un diámetro que permite que el artículo 10 retráctil en frío vuelva sustancialmente hasta el estado relajado inicial y sustancialmente recupere el diámetro interno B y el diámetro externo C, como se muestra de la mejor manera en la Fig. 4. El diámetro interno B del artículo 10 retráctil en frío en el estado relajado inicial puede ser ligeramente menor que el diámetro exterior del sustrato 20, lo que evita que el artículo 10 retráctil en frío se retraiga de forma completa de nuevo hasta el estado relajado inicial, y de este modo, proporciona un ajuste exacto y seguido del artículo 10 retráctil en frío sobre las superficies periféricas del sustrato 20. Cuando el artículo 10 retráctil en frío se despliega por completo sobre el sustrato 20, la superficie interna 14 del artículo 10 retráctil en frío se extiende alrededor, mira y está normalmente en contacto con la superficie externa 22 del sustrato 20, como se muestra en la Fig. 5.

15 En algunas realizaciones, la superficie externa 16 del artículo 10 retráctil en frío puede incluir identificadores en forma de marca 24 discriminante opcional, que puede proporcionar, por ejemplo, información relativa al artículo 10 retráctil en frío y/o el sustrato 20. La marca discriminante 24 puede ser una marca individual o una pluralidad de marcas, y puede incluir una diversidad de caracteres textuales (es decir, alfanuméricos) o gráficos, símbolos y similares. La marca discriminante 24 también puede ser o incluir una marca discriminante apta para lectura por medio de una máquina, tal como un código de barras. También, la marca discriminante 24 puede tener una textura superficial que es diferente de la textura de las partes de la superficie externa 16 diferente de la marca discriminante 24.

20 La marca discriminante 24 se puede formar usando cualquier proceso que incluye, por ejemplo, aplicación de tinta a la superficie externa 16 y/o un haz de energía focalizada que marca la superficie externa 16. Un haz de energía focalizada se refiere a emisión de radiación estimulada y focalizada direccionalmente, tal como un haz de láser. La marca discriminante 24, en forma de marca discriminante inducida por un haz de energía, se puede formar, por ejemplo, mediante expansión del artículo 10 retráctil en frío a partir del estado inicial relajado, que marca la superficie externa 16 mediante aplicación de energía a partir de un haz de energía focalizado, y que permite que el artículo 10 retráctil en frío se retraiga en frío de nuevo hasta el estado relajado inicial.

30 Para facilitar la formación de la marca discriminante inducida por haz de energía, las composiciones elastoméricas de la presente invención pueden incluir un absorbente de haz de energía. Dichos absorbentes de haz de energía, tras el calentamiento mediante un haz de energía focalizado, se pueden emplear para proporcionar la marca discriminante 24 con un color diferente que el color de la superficie externa 16 diferente de la marca discriminante. De esta forma, el color de la marca discriminante 24 puede contrastar con el color de la superficie externa 16 de manera que la marca discriminante sea prominente y legible. Si se desea una legibilidad visual elevada de la marca discriminante 24, se puede incluir tanto un pigmento como un absorbente de haz de energía en la composición elastomérica para proporcionar un contraste entre el color de base de la superficie externa 16 y el color de contraste de la marca discriminante 24. Para una discusión adicional con respecto a los identificadores inducidos por haz de energía y los métodos de marcaje de los artículos retráctiles en frío, véase la Solicitud N.º 10/806.811, presentada el 23 de marzo de 2004 y titulada "Cold-Shrink Marker Sleeve".

40 En algunas realizaciones, la marca discriminante 24 es legible a simple vista para un individuo con una visión 20/20 ubicada a al menos aproximadamente 36 centímetros de la marca discriminante 24, cuando el artículo 10 retráctil en frío está en estado expandido o en estado relajado.

45 La información que pertenece al artículo 10 retráctil en frío y/o el sustrato 20 también se puede trasladar al usuario por medio de un color de base de la superficie externa 16 del artículo 10 retráctil en frío. Por ejemplo, un color de base azul de la superficie externa 16 puede trasladar información diferente a un usuario que un color de base amarillo o negro. En algunas realizaciones, el artículo 10 retráctil en frío puede incluir la marca discriminante 24 y un color de base que traslada información de la superficie externa 16.

50 Los artículos retráctiles en frío de la presente invención pueden incluir una pluralidad de miembros elastoméricos. Un artículo 30 retráctil en frío ramificado de la presente invención, en un estado relajado antes de la expansión, se muestra en la Fig. 6. El artículo 30 retráctil en frío puede incluir una pluralidad de partes elastoméricas huecas (o miembros) 32A, 32B, 32C y 32D que tienen cada una de ellas una superficie interna 14 y una superficie externa 16. Las respectivas superficies internas 14 definen cavidades alargadas (no mostradas) a través de cada una de las partes elastoméricas 32A, 32B, 32C y 32D que están en comunicación unas con otras.

60 Cuando las partes 32A, 32B, 32C y 32D elastoméricas huecas se estiran hasta el estado expandido, los núcleos 18 pueden insertarse dentro de las partes expandidas 32A, 32B, 32C y 32D, como se muestra en la Fig. 7, para mantener las partes 32A, 32B, 32C y 32D en estado expandido. El artículo 30 retráctil en frío (partes 32A, 32B, 32C y 32D) puede desplegarse sobre uno o más sustratos 20 desde estados expandidos sobre los núcleos 18 de acuerdo con los métodos descritos anteriormente en relación con el despliegue del artículo 10 retráctil en frío.

65 Los artículos retráctiles en frío de la presente invención pueden incluir corrugaciones que permiten que los artículos retráctiles en frío exhiban una longitud longitudinal en un estado relajado no corrugado que sea sustancialmente mayor que la longitud longitudinal de los artículos retráctiles en frío cuando se posicionan en un núcleo que se puede retirar en un estado corrugado y expandido. En la Fig. 8 se muestra el artículo 40 retráctil en frío que está parcialmente

desplegado a partir del núcleo 18 sobre la superficie 22 del sustrato 20. Cuando está en estado expandido sobre el núcleo 18, el artículo 40 retráctil en frío incluye una multitud de corrugaciones 42. Como se ilustra por medio de la parte 44 retraída en frío tras la liberación del núcleo 18, las partes corrugadas no soportadas del artículo 40 retráctil en frío se extienden longitudinalmente y las corrugaciones antes presentes en la partes no soportadas desaparecen de forma eficaz a medida que la parte 44 retraída en frío se aproxima al estado relajado inicial.

Análisis de propiedad y procedimientos de caracterización

Se pueden usar diversas técnicas analíticas para caracterizar las propiedades de los artículos retráctiles en frío de la presente invención. Los detalles acerca de estas técnicas analíticas se muestran a continuación. En la presente memoria, “ASTM D412” se refiere a ASTM D412 – 98a (Reaprobado en 2002) titulado “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension”, que se publicó en enero de 2003 y se encuentra disponible en American Society for Testing and Materials International of West Conshohocken, Pennsylvania.

I. Ensayos de Propiedades Mecánicas

A. Estiramiento hasta Rotura y Tensión hasta Rotura

Las determinaciones de la tensión hasta rotura y el estiramiento hasta rotura en porcentaje para probetas formadas a partir de las composiciones elastoméricas de la presente invención se llevan a cabo de acuerdo con los procedimientos del Método de Ensayo A de ASTM D412 usando un dispositivo de ensayo de tracción tensiTECH III comercialmente disponible a partir de Tech Pro of Cuyahoga Falls, Ohio.

Se puede usar un método descrito a continuación similar al Método de Ensayo B de ASTM D412 para determinar el estiramiento hasta rotura para muestras de anillo cortadas a partir de un tubo formado a partir de composiciones elastoméricas de la presente invención. De acuerdo con el método empleado en la presente memoria, las muestras de anillo, que tienen una anchura longitudinal de aproximadamente 0,95 centímetros (3/8 de pulgada), se cortan a partir de un tubo y se colocan en un aparato de ensayo de tracción. Se fija cada extremo de la muestra de anillo a unas mordazas entre dos pasadores de 0,314 centímetros de diámetro (0,124 pulgadas de diámetro) fijados a cada mordaza. Las mordazas del aparato de ensayo de tracción tiran entonces en direcciones opuestas a una tasa de aproximadamente 50,8 centímetros/minuto (20 pulgadas/minuto) y se registran las cargas de deformación y rotura. Salvo que se indique lo contrario en la presente memoria, el estiramiento hasta rotura y la tensión en los ensayos de rotura se llevan a cabo en una caja con una temperatura controlada a aproximadamente 150 °C con las muestras de ensayo acondicionadas durante aproximadamente 6 ± 2 minutos a 150 °C, antes de llevar a cabo los ensayos.

La tensión hasta rotura para las muestras de ensayo se calcula por ordenador usando la siguiente ecuación:

$$\text{Tensión Real} = \frac{\text{Carga de Rotura}}{(2 \times \text{Anchura de la Muestra de Anillo} \times \text{Espesor de la Muestra de Anillo})}$$

El estiramiento hasta rotura para las muestras de anillo se calcula por ordenador usando la siguiente ecuación:

$$\text{Estiramiento Real de ID hasta rotura} = ((\text{Circunferencia estirada} - \text{circunferencia inicial})/(\text{Circunferencia inicial})) \times 100.$$

B. Deformación Permanente en Porcentaje

La deformación permanente en porcentaje ilustra la cantidad de recuperación elástica que exhibe un artículo. La deformación permanente en porcentaje se calcula usando la siguiente ecuación:

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

Para determinar la deformación permanente en porcentaje para las placas, se cortan muestras de ensayo de probetas a partir de placas de acuerdo con los procedimientos del Método de Ensayo ASTM D-412. Se colocan marcas experimentales paralelas separadas una distancia de un centímetro (una pulgada) en el centro aproximado de cada pesa. Se colocan las probetas en un dispositivo de fijación de deformación y se estira hasta que la distancia entre las marcas experimentales es igual a 5,08 centímetros (2 pulgadas), lo cual se correlaciona con un 100% de deformación. El dispositivo de fijación de deformación con carga se coloca después en un horno a 100 °C durante 3 horas. Trascorridas 3 horas, se retiran los dispositivos de fijación del horno y se permite el enfriamiento de las probetas estiradas a temperatura ambiente (21 °C ± 2 °C) durante 1 hora. Se retiran las probetas estiradas del dispositivo de fijación de deformación y se colocan en una superficie de cartón o madera suave. Se mide la distancia entre las marcas experimentales paralelas tras esperar 30 ± 2 minutos. Se determina la deformación permanente en porcentaje usando la fórmula proporcionada anteriormente siendo la longitud original 2,54 centímetros (1 pulgada), siendo la longitud de ensayo 5,08 centímetros (2 pulgadas) y siendo la longitud relajada la distancia final entre las marcas experimentales después del enfriamiento.

Para determinar la deformación permanente en porcentaje para el tubo, se cortan muestras de anillo que tienen una longitud de 0,95 centímetros (3/8 de pulgada) a partir del tubo y se miden los diámetros iniciales de las muestras de anillo. Después se insertan las muestras de anillo en un mandril de acero que tiene un diámetro aproximadamente dos veces el diámetro interno de las muestras de anillo del tubo, lo que provoca que las muestras de anillo se estiren radialmente aproximadamente 100% de diámetro. Se equipa un extremo del mandril con una forma cónica para facilitar la inserción y retirada del mandril a partir de las muestras de anillo. Al tiempo que se estiran sobre el mandril, las muestras de anillo se colocan en un horno a 100 °C durante 3 horas. Tras agotar el período de 3 horas, se retiran el mandril y las muestras de anillo estiradas del horno y se permite el enfriamiento a temperatura ambiente (21 °C ± 2 °C) durante 1 hora. Se retiran las muestras de anillo posteriormente del mandril y se colocan en una superficie de cartón o madera suave. Se miden los diámetros internos de las muestras de anillo tras el paso de 30 ± 2 minutos, y se usa la siguiente fórmula para calcular por ordenador la deformación permanente en porcentaje de las muestras de anillo:

$$\% \text{ de Deformación Permanente} = \frac{100 (rd-od)}{md-od}$$

en la que *rd* es el diámetro relajado, *od* es el diámetro original y *md* es el diámetro del mandril.

C. Ensayo de División de Tubo

Los ensayos de desviación de tubo se llevan a cabo para ilustrar las propiedades de desgarro de los artículos retráctiles en frío con el tiempo. El ensayo se lleva a cabo usando muestras de tubo preparadas a partir de composiciones elastoméricas de la presente invención de acuerdo con los métodos descritos con anterioridad. Se cortan muestras de tubos que tenían una longitud de aproximadamente 7,62 a 10,16 centímetros (de aproximadamente 3 a 4 pulgadas) y se colocan sobre mandriles de acero, que tienen un diámetro de aproximadamente tres veces el diámetro interno de las muestras de tubo. Como tal, las muestras de tubo se expanden radialmente en aproximadamente 200%. Mientras que se conservan en un estado de aproximadamente 200% de expansión radial, las muestras se colocan en un horno a 150 °C durante siete días. Tras expirar el período de siete días, se inspeccionan visualmente las muestras estiradas para evaluar signos de desgarro. Se considera que las muestras de tubo han fallado el ensayo de división si se aprecia visualmente cualquier desgarro o separación a simple vista.

II. Ensayos de Resistencia de Fluidos

Se determina la resistencia a fluidos de los artículos retráctiles en frío de la presente invención cortando las muestras de ensayo de probetas (de acuerdo con los métodos del Método de Ensayo A de ASTM D412) a partir de placas formadas a partir de las composiciones de la presente invención. Se pesan individualmente las muestras de ensayo y después se sumergen bien en un fluido hidráulico o bien en un combustible diésel en tubos de ensayo anchos. Los tubos de ensayo que contienen el combustible diésel se colocan en un baño de aceite mantenido a una temperatura de aproximadamente 49 °C durante 24 horas y los tubos de ensayo que contienen el fluido hidráulico se colocaron en un baño de aceite mantenido a una temperatura de aproximadamente 71 °C durante 24 horas. Después se retiran las muestras de los tubos de ensayo, se secan sobre elementos con papel de filtro y se pesan de forma individual. Se calculan por ordenador las absorciones respectivas en porcentaje de combustible diésel y fluido hidráulico para las muestras de ensayo usando los pesos iniciales y los pesos finales de las muestras de ensayo de probetas.

III. Ensayo de Marcaje con Láser

Se determina cualitativamente la legibilidad visual para los artículos retráctiles en frío de acuerdo con el siguiente procedimiento. El tubo que no contiene marca discriminante, que tiene un diámetro externo de 1,0 mm, se expande sobre un núcleo con un diámetro de 2,0 cm. El tubo expandido se marca con láser posteriormente para formar una marca discriminante por medio de un sistema de láser Nd:YAG. El sistema de láser Nd:YAG se encuentra comercialmente disponible con el nombre comercial de "Hi-Mark" N.º 400 de GSI Lumonics, Inc. de Kanta, Ontario, Canadá. Los ajustes de láser para el sistema de láser de Nd: YAG incluyen un ajuste de potencia de 64,8 vatios, una tasa de marcaje de 5,1 cm/minuto, y una frecuencia de 6 picos de onda por segundo. La distancia ajustada del cabezal del sistema de láser hasta la superficie externa del tubo es de 18,3 cm (7,2 pulgadas). Se genera la marca discriminante de manera que dicha marca discriminante, con el tubo en estado expandido, exhiba una altura de cara tipo en una dirección circunferencial alrededor del tubo de 2,0 mm.

Tras el marcaje, se retira el tubo del núcleo y se permite de nuevo la retracción sustancialmente en frío hacia el estado relajado. La marca discriminante sobre el tubo sustancialmente en estado relajado se observa después visualmente a simple vista. Se determina el marcaje como aceptable si la marca discriminante (que exhibe una altura de cara tipo de 2,0 mm) del tubo resulta visualmente legible para el ojo humano (es decir, aproximadamente una visión de 20/20) desde una distancia de al menos aproximadamente 36 cm (aproximadamente 14 pulgadas).

Ejemplos

La presente invención se describe más particularmente en los ejemplos siguientes que están destinados únicamente como ilustraciones.

5 A menos que se afirme lo contrario, todas las partes, porcentajes, y proporciones presentados en los siguientes ejemplos están en base en peso, y todos los reactivos usados en los ejemplos se obtuvieron, o se encuentran disponibles, a partir de los proveedores químicos generales tales como Sigma-Aldrich Chemical Company de Saint Louis, Missouri, o se pueden sintetizar por medio de técnicas convencionales. De igual forma, a menos que se afirme lo contrario, todos los datos de rendimiento incluidos en la presente memoria para el tubo son para el tubo curado en una atmósfera libre de oxígeno. Además, a menos que se afirme lo contrario, todos los ensayos se llevaron a cabo de acuerdo con el análisis de propiedades y los procedimientos de caracterización descritos con anterioridad.

10 Se usan las siguientes abreviaturas de composición para describir los siguientes ejemplos:

AEROSIL® R974:	Una sílice pirógena tratada con silano, disponible comercialmente en Degussa Company de Parsippany, NJ.
ARMOSLIP CP:	Un agente de deslizamiento, disponible comercialmente en Lion Akzo Co., Ltd.
DAI-EL G-801:	Un copolímero de fluoroelastómero de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno, disponible comercialmente en Daikin Industries de Osaka, Japón.
NAUGARD® 445:	Un antioxidante de tipo amina aromática, disponible comercialmente en Crompton Corporation de Middlebury, Connecticut.
N-550 Black:	Un negro de carbono de calidad de refuerzo, disponible comercialmente en Cabo Corporation, Billerica, MA.
Ácido Esteárico:	Ácido esteárico disponible comercialmente en Arizona Chemical de Florida
STAN-TONE® MB Black:	Un absorbente de haz de energía disponible comercialmente con la designación comercial Stan-Tone® MB 29293 de PolyOne Corporation de Suwanee, Georgia.
STAN-TONE® DB Yellow:	Un pigmento amarillo, disponible comercialmente con la designación comercial de Stan-Tone® DB 29282 de PolyOne Corporation de Suwanee, Georgia.
TAIC DLC-A:	Un co-agente de reticulación, disponible comercialmente en Natrochem, Inc. de Savannah, GA.
TiO ₂ :	Dióxido de titanio, disponible comercialmente con la designación comercial de i-Pure® R-902 de DuPont.
T3000L:	Un polímero de epíclorhidrina, disponible comercialmente en Zeon Chemicals de Louisville, Kentucky.
Translink 37:	Arcilla de caolín tratada con silano (silicato de aluminio) con un tamaño de partícula de 1,4 micrómetros, disponible comercialmente en Engelhard Corporation de Iselin, New Jersey.
VAROX® DBPH-50-HP:	Un agente de reticulación de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, disponible comercialmente en R.T. Vanderbilt Company de Norwalk, CT.
Omadina de cinc:	Una solución de fungicida de 65% de 2-piridintiol-1-óxido, cinc complejo en un aceite parafínico (es decir, Omadina de cinc), disponible comercialmente en Arch Chemicals, Inc. de Cheshire, Connecticut.
ZONYL® MP15 00:	Un copolímero de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno, disponible comercialmente en DuPont Fluorochemicals de Wilmington, DE.

Ejemplos 1 - 3

15 Los Ejemplos 1-3 se refieren a artículos retráctiles en frío de la presente invención en forma de de tubos y placas. Las concentraciones de componente de las composiciones elastoméricas usadas para formar los artículos retráctiles en frío de los Ejemplos 1-3 se proporcionan en la Tabla 1. Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 1-3, se prepararon combinando el primer de catorce componentes proporcionados en la Tabla 1 en una primera etapa de mezcla, y después mezclando estos componentes en un mezclador de Banbury entre aproximadamente 20 y 40
 20 revoluciones por minuto durante aproximadamente 20 minutos a una temperatura de aproximadamente 60 °C. Posteriormente, se mezclaron las composiciones en un molino de mezcla de 2 rodillos calentado a aproximadamente 50 °C durante aproximadamente 5 minutos. Posteriormente, se añadió TAIC DLC-A listado en la Tabla 1 a cada composición en una segunda etapa de mezcla y se mezclaron las composiciones durante 5 minutos adicionales. Después se laminaron las composiciones de forma convencional y se enfriaron hasta temperatura ambiente (22-24 °C).

25 *Tabla 1*

Componentes (phr*)	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
T3000L	80	60	40
DAI-EL G801	20	40	60
ZONYL® MP1500	2	2	2
AEROSIL® R974	10	10	10
TiO ₂	9	9	9
Translink 37	20	20	20

Ca(OH) ₂	5	5	5
NAUGARD® 445	1	1	1
Ácido Esteárico	2	2	2
Armoslip-CP	1	1	1
Pasta de Omadina de Cinc	0,75	0,75	0,75
STAN-TONE® DB Yellow:	0,45	0,45	0,45
STAN-TONE® MB Black	0,14	0,14	0,14
VAROX® DBPH-50-HP	3	5	5
TAIC DLC-A	2,5	4	4

* las concentraciones de los componentes se proporcionan en partes en peso por 100 partes totales en peso de T3000L y DAI-EL G-801.

Ensayos de Propiedades Físicas para los Ejemplos 1-3

5 Las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 1-3 se sometieron a extrusión para dar lugar a un tubo que tenía un diámetro interno de 6,35 mm (0,25 pulgadas) y un espesor de pared de aproximadamente 0,18 cm usando un extrusor de 19,05 mm (0,75 pulgadas) con una proporción L/D de 20. Se llevaron a cabo las extrusiones a una temperatura de barril de aproximadamente 60 °C y una temperatura de boquilla entre 10 aproximadamente 30 °C y 60 °C. El tubo resultante se curó en una atmósfera libre de oxígeno. Se determinaron la deformación permanente en porcentaje a 100 °C, la resistencia a la división a 150 °C durante 7 días, la tensión hasta rotura a 150 °C y el estiramiento hasta rotura en porcentaje a 150 °C para el tubo de las composiciones de los Ejemplos 1-3. En la Tabla 2 se muestran los resultados de estos ensayos.

15 Además, se prepararon las placas mediante coloración de las composiciones de los Ejemplos 1-3 en moldes y moldeo por compresión y curado de las placas a aproximadamente 185 °C bajo presión de aproximadamente 5-10 MPa durante 15 minutos. Esto dio lugar a placas que tenían una longitud de aproximadamente 15 cm, una longitud de aproximadamente 10 cm y un grosor de 0,18 cm. Los resultados de ensayo de tensión hasta rotura a temperatura ambiente, el estiramiento hasta rotura en porcentaje a temperatura ambiente, y la deformación permanente en porcentaje a 100 °C, para las probetas a partir de placas también se incluyen en la Tabla 2. Se llevaron a cabo ensayos de deformación permanente en porcentaje y estiramiento hasta rotura a temperatura ambiente.

Tabla 2

Composición	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Proporción en peso ECO:FE	80:20	60:40	40:60
Deformación Permanente del Tubo (%)	21	24	28
Estiramiento de Ensayo de División (%)	207	208	210
Pasa Ensayo de División	6/6	6/6	4/6*
Estiramiento hasta Rotura del Tubo (MPa (psi))	1,56 (227)	1,8 (261)	2,01 (292)
Estiramiento hasta Rotura del Tubo (%)	365	292	297
Deformación Permanente de la Placa (%)	17	21	25
Tensión hasta Rotura de la Placa (MPa)	7,75	8,66	9,0
Estiramiento hasta Rotura de la Placa (%)	632	561	515

25 * Cuando se sometió a ensayo el tubo formado a partir de la composición del Ejemplo 3 a un estiramiento de 175%, 3/3 muestras pasaron en el ensayo de división.

30 Los datos proporcionados en la Tabla 2 ilustran las capacidades de expansión, durabilidad y rendimiento de desgarrado a temperaturas elevadas de los artículos retráctiles en frío a partir de las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 1-3. Las muestras de tubos de los Ejemplos 1-3 exhibieron cada una de ellas una deformación permanente en porcentaje inferior a 30%, exhibiendo las muestras de tubos de los Ejemplos 1 y 2 deformaciones permanentes en porcentaje inferiores a 25%. Además, las seis muestras de tubos formadas a partir de cada una de las composiciones de los Ejemplos 1 y 2 pasaron el ensayo de división ampliado proporcionado en la sección de Análisis de Propiedades y Procedimientos de Caracterización del presente documento.

35 Las muestras de probetas cortadas a partir de placas formadas a partir de las muestras elastoméricas de los Ejemplos 1-3 exhibieron cada una de ellas una deformación permanente en porcentaje inferior a 25% y un estiramiento hasta rotura en porcentaje a temperatura ambiente sustancialmente superior a 250%.

40 Además, las muestras de tubos de los Ejemplos 1-3 todas experimentaron un buen marcaje con el láser YAG y pasaron el ensayo de marcaje con láser, cuando se sometieron a ensayo de acuerdo con los procedimientos de marcaje con láser que se incluyen en la sección de Análisis de Propiedades y Procedimientos de Caracterización del presente documento.

Ejemplo 4

Se sometió a ensayo la resistencia química de las muestras de probetas cortadas a partir de placas, formadas a partir de una composición similar a la composición del Ejemplo 1 y preparadas por medio de un procedimiento tal como el usado para la composición del Ejemplo 1, de acuerdo con los procedimientos de ensayo de resistencia de fluido descritos anteriormente en la sección de Análisis de Propiedades y Procedimientos de Caracterización del presente documento. La composición del Ejemplo 4 fue generalmente la misma que la composición del Ejemplo 1, exceptuando que la composición del Ejemplo 4 incluyó 20 phr(base en peso) de AEROSIL® R974 basado en el peso total de T3000L y DAI-EL G800 y no incluyó nada de Armoslip CP. Se prepararon las placas de acuerdo con el método usado para preparar las placas del Ejemplo 1. Una vez que se sometieron las muestras de probetas a ensayos de resistencia química, se evaluaron el estiramiento hasta rotura y la deformación hasta rotura de las muestras de probetas a temperatura ambiente para determinar los efectos que las sustancias químicas tenían sobre las propiedades mecánicas de las probetas. La Tabla 3 incluye los resultados de estos ensayos de resistencia química, tensión hasta rotura y estiramiento hasta rotura.

Tabla 3

Fluido de Ensayo	Aumento de Porcentaje en Peso	Tensión hasta Rotura (MPa)	Estiramiento hasta Rotura (%)
Control (sin fluido)	--	10,5	787
Combustible Diésel	6,69	8,64	665
Fluido Hidráulico Sintético	1,31	9,13	767

Los datos proporcionados en la Tabla 3 ilustran la resistencia química de los artículos retráctiles en frío formados a partir de las composiciones de la presente invención. Como se muestra en la Tabla 3, las muestras de probetas exhibieron un aumento de porcentaje en peso en combustible diésel a 49 °C de 6,69% (sustancialmente por debajo del 25% del umbral máximo en porcentaje requerido por Military Spec, SC-X15111B, 27 de septiembre de 1984) y un porcentaje en peso en fluido hidráulico a 71 °C de 1,31% (sustancialmente por debajo de 10% en peso del umbral máximo requerido por Military Spec, SC-X15111B, 27 de septiembre de 1984).

Además, como se muestra en la Tabla 3, la deformación hasta rotura y el estiramiento hasta rotura para las muestras de probetas sumergidas en el combustible diésel y el fluido hidráulico no cambian sustancialmente en comparación con la muestra de control. Las muestras de probetas sumergidas en el combustible diésel y el fluido hidráulico exhibieron cada una de ellas un estiramiento hasta rotura a temperatura ambiente superior a 450%.

Ejemplos 5 - 6

Los Ejemplos 5 y 6 se refieren a artículos retráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas que incluyen negro de carbono. Las concentraciones de componente de las composiciones elastoméricas usadas para formar los artículos retráctiles en frío de los Ejemplos 5 y 6 se proporcionan en la Tabla 4. Se preparó la composición elastomérica de los Ejemplos 5 y 6 de acuerdo con los procedimientos de mezcla proporcionados anteriormente para la composición empleada en los Ejemplos 1-3.

Tabla 4

Componentes (phr*)	Ejemplo 5	Ejemplo 6
T3000L	80	80
DAI-EL G-801	20	20
ZONYL® MP1500	2	2
AEROSIL® R974	20	20
N-550 Black	4	3
Ca(OH) ₂	5	5
NAUGARD® 445	1	1
Ácido Esteárico	2	2
Pasta de Omadina de Cinc	0,75	0,75
TAIC DLC-A	2,5	2,5
VAROX® DBPH-50-HP	3	3,5

* Las concentraciones de los componentes se proporcionan en partes en peso por 100 partes totales de T3000L y DAI-EL G-801.

Propiedades Mecánicas y Resistencia Química de los Ejemplos 5 y 6

Se formaron las placas y el tubo a partir de las composiciones de los Ejemplos 5 y 6 de acuerdo con los procedimientos proporcionados para los artículos retráctiles en frío de los Ejemplos 1-3. La Tabla 5 incluye los resultados de deformación permanente en porcentaje a 100 °C, la tensión hasta rotura a 150 °C, estiramiento hasta rotura a 150 °C, ensayo de división ampliado a 150 °C, para el tubo de los Ejemplos 5 y 6. Además, la Tabla 5 incluye los resultados de ensayo de estiramiento hasta rotura a temperatura ambiente, estiramiento hasta rotura a temperatura ambiente, absorción de combustible diésel a 49 °C y absorción de fluido hidráulico a 71 °C, para las placas de los Ejemplos 5 y 6.

Tabla 5

Prueba	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Deformación Permanente del Tubo (%)	26,6	21,4
Tensión hasta Rotura del Tubo (MPa)	2,8	2,33
Estiramiento hasta Rotura del Tubo (%)	522	399
Ensayo de División del Tubo a un estiramiento de 200%	Superado	Superado
Deformación Permanente de la Placa (%)	15,9	16,2
Tensión hasta Rotura de la Placa (MPa)	12,2	13,0
Estiramiento hasta Rotura de la Placa (%)	686	625
Absorción de Combustible Diésel a 49 °C (aumento de base en peso)	5,30%	5,60%
Absorción de Fluido Hidráulico Sintético a 71 °C (aumento de base en peso)	4,00%	4,20%

Los datos proporcionados en la Tabla 5 ilustran además las capacidades de expansión, durabilidad y rendimiento de desgarrado de los artículos retráctiles en frío formados a partir de las composiciones elastoméricas de los Ejemplos 1-3. Cada una de las muestras de tubos de los Ejemplos 5-6 pasaron el ensayo de división ampliado; cada una exhibió un estiramiento hasta rotura en porcentaje a 150 °C superior a 250%; y cada una exhibió una deformación permanente en porcentaje inferior a 30%, exhibiendo las muestras de tubos del Ejemplo 6 una deformación permanente en porcentaje hasta rotura inferior a 25%. Las muestras de probetas cortadas a partir de placas formadas a partir de las muestras elastoméricas de los Ejemplos 5 y 6 exhibieron cada una de ellas una deformación permanente en porcentaje inferior a 25% y un estiramiento hasta rotura en porcentaje a temperatura ambiente sustancialmente inferior a 250%. La presente invención se ha descrito en referencia a realizaciones preferidas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición para la formación de un artículo retráctil en frío, de forma que la composición, cuando se conforma en un artículo elastomérico tubular, exhibe una deformación permanente, medida de acuerdo con la sección de Análisis de Propiedad y Procedimientos de Caracterización, inferior a 35% que comprende:
- 5
- un fluoroelastómero;
una epiclorhidrina;
un material de carga de refuerzo basado en sílice; y
un agente de reticulación de peróxido.
- 10
2. La composición de la reivindicación 1, en donde la composición incluye de 10 a 60 partes de fluoroelastómero, y de 40 a 90 partes de epiclorhidrina, por cada 100 partes totales del fluoroelastómero y la epiclorhidrina.
- 15
3. Un artículo retráctil en frío que comprende:
- un miembro elastomérico en un estado expandido, comprendiendo el miembro elastomérico una composición según la reivindicación 1 y un núcleo que se puede retirar que soporta el miembro elastomérico en el estado expandido.
- 20
4. El artículo retráctil en frío de la reivindicación 3, en donde el artículo retráctil en frío incluye una pluralidad de miembros elastoméricos que tienen paredes que definen cavidades alargadas a través de cada miembro elastomérico, estando las cavidades en comunicación unas con otras.
- 25
5. Un método de fabricación de un artículo retráctil en frío que comprende:
- mezclar componentes a una primera temperatura de mezcla para formar una primera composición, comprendiendo los componentes un fluoroelastómero, una epiclorhidrina y una carga de refuerzo basada en sílice;
- 30
- mezclar un agente de reticulación de peróxido en la primera composición a una segunda temperatura de mezcla inferior a la primera temperatura de mezcla para formar una segunda composición;
- conformar la segunda composición para dar lugar a un artículo elastomérico;
- expandir al menos una parte del artículo elastomérico; e
- 35
- insertar un núcleo que se puede retirar en la parte expandida del artículo elastomérico.

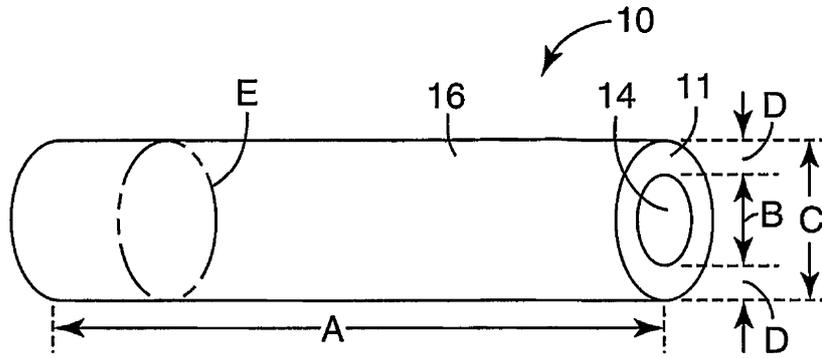


Fig. 1

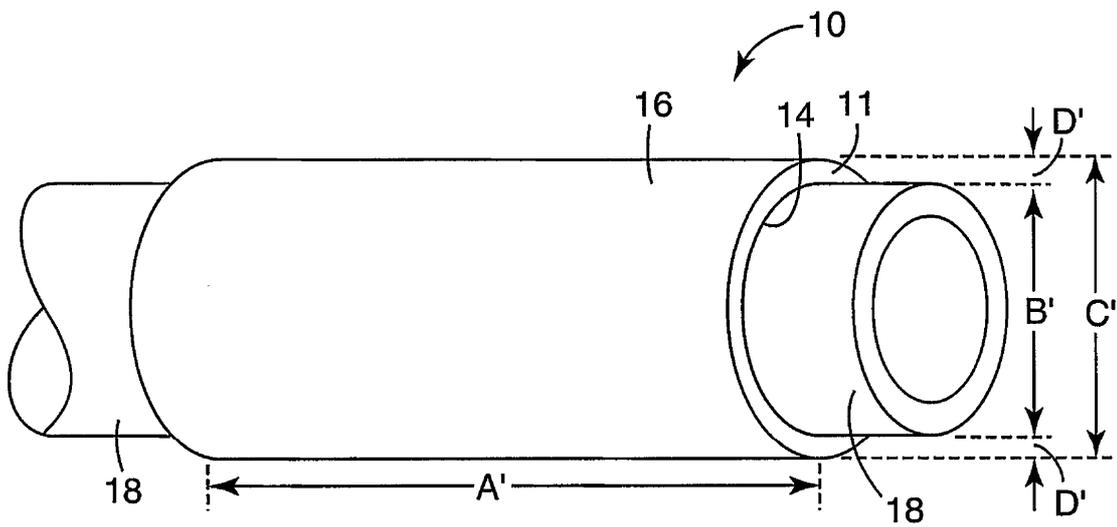


Fig. 2

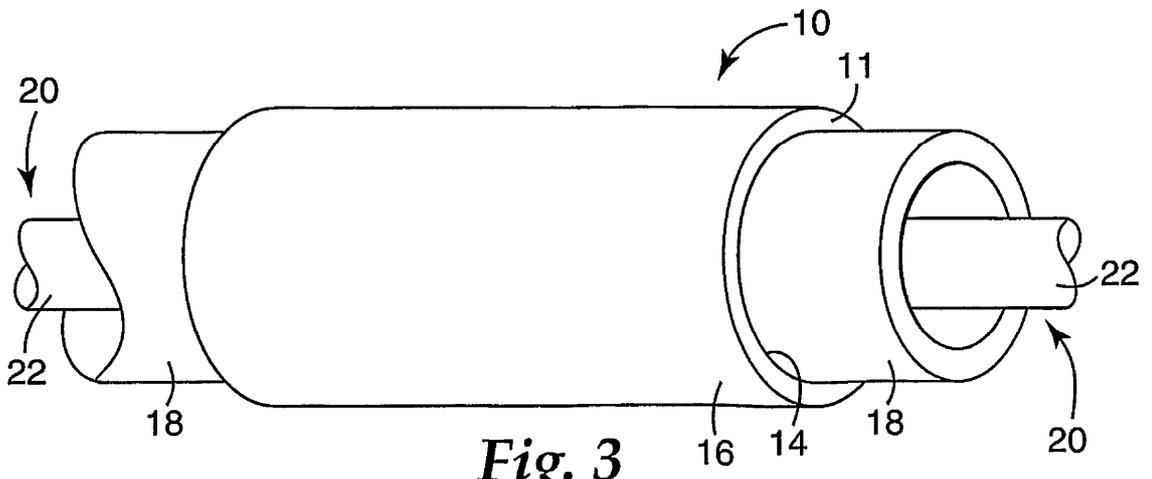
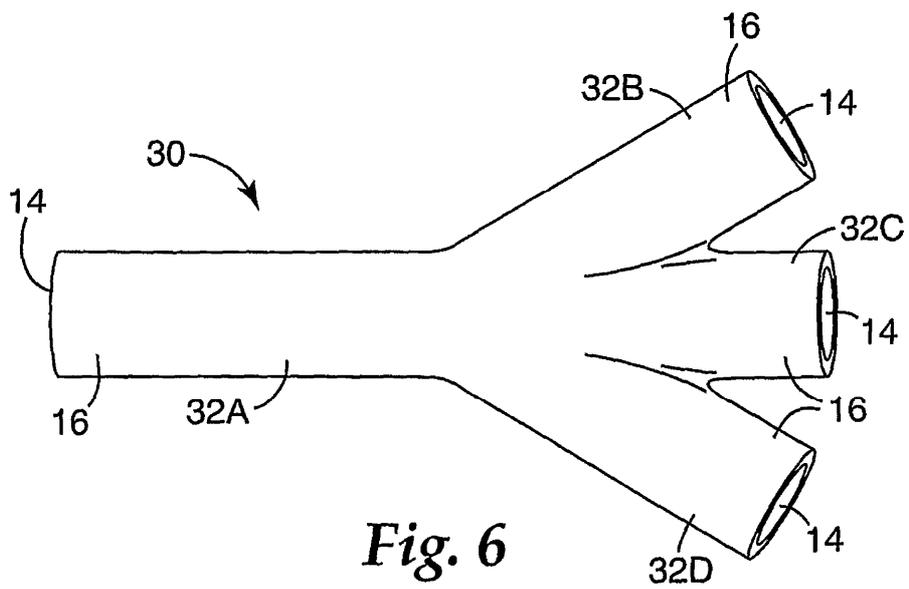
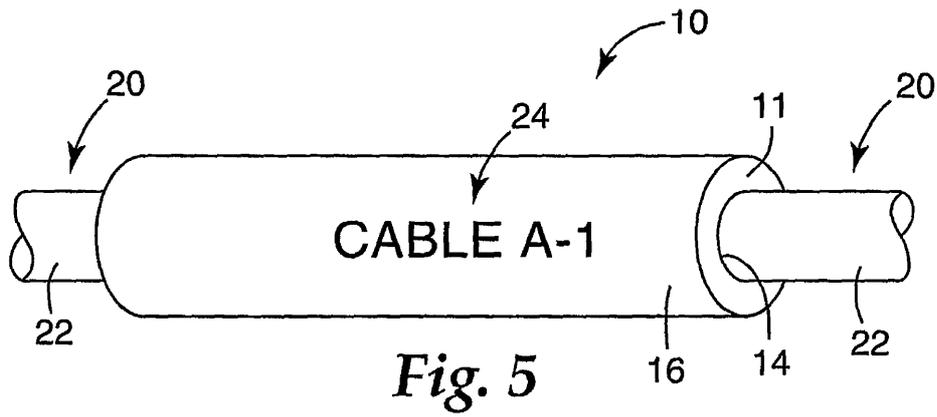
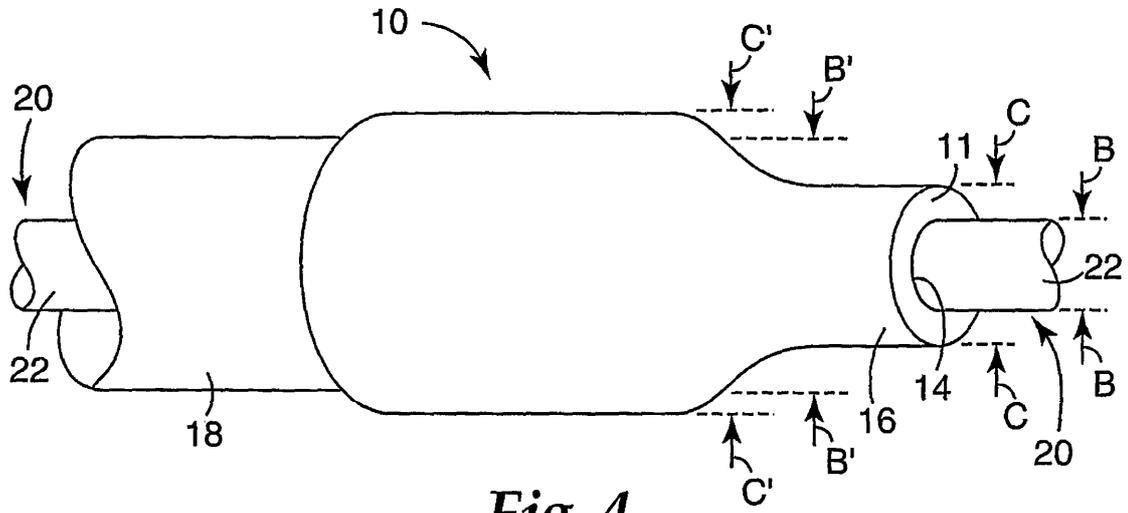


Fig. 3



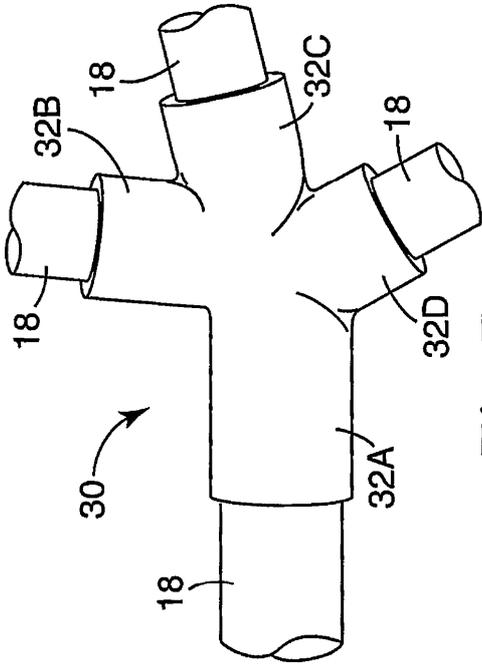


Fig. 7

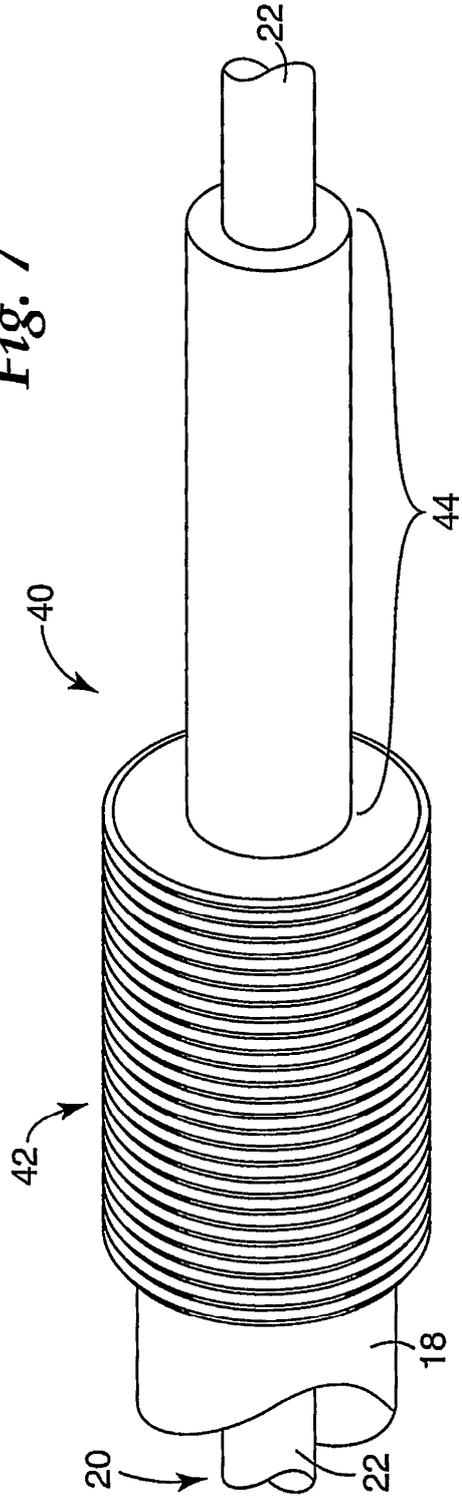


Fig. 8