

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 407**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 31/04** (2006.01)  
**C08K 3/016** (2008.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 3/38** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.03.2016 PCT/AT2016/050078**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2016 WO16149729**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.03.2016 E 16719002 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2019 EP 3274402**

54 Título: **Composición polimérica ignífuga**

30 Prioridad:

**25.03.2015 AT 502402015**

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

**14.01.2020**

73 Titular/es:

**BATEGU GUMMITECHNOLOGIE GMBH (100.0%)  
Muthgasse 22  
1190 Wien, AT**

72 Inventor/es:

**MESTAN, GERHARD**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 737 407 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

Composición polimérica ignífuga

La invención se refiere a una composición polimérica ignífuga según el preámbulo de la reivindicación 1.

5 Los elementos elásticos, por ejemplo de goma o caucho, no presentan en sí propiedades retardantes del fuego ni retardantes de incendios, como se requiere en parte con algunos fines de empleo basándose en normas o disposiciones legales. Hasta ahora, se utilizan por ejemplo caucho natural o caucho de cloropreno (CR) como polímeros básicos para aplicaciones dinámicas. Presentan de hecho mejores valores mecánicos y propiedades de desgaste, pero no propiedades retardantes del fuego ni retardantes de incendios que puedan satisfacer los requisitos de la norma EN 45545-2. Esto se refiere particularmente a los problemas referentes a la densidad (NR, CR) y la toxicidad (CR) de humos.

10 Conseguir una baja inflamabilidad, particularmente según la norma EN 45545-2, con los altos requisitos ligados a la misma respecto a propagación del fuego, densidad óptica de humos, toxicidad de humos y tasa de liberación de calor, requiere en primer lugar una especial atención en la selección de los polímeros. Los estrictos requisitos respecto a la densidad y toxicidad de humos excluyen a priori por ejemplo la aplicación de polímeros que contienen halógenos, p. ej. de caucho de cloropreno (CR) o de elastómeros del grupo R con cadenas principales insaturadas, p. ej. cauchos de nitrilo, p. ej. HNBR. Se utilizan preferiblemente polímeros olefínicos del grupo M con una baja resistencia frente a la formación y crecimiento de fisuras bajo tensión estática y dinámica y una deficiente resistencia frente a aceites lubricantes y grasas, así como polímeros termoplásticos que contienen acetato de vinilo, para satisfacer los requisitos de densidad y toxicidad de gases.

20 Es además conocido mezclar elastómeros con agentes ignifugantes o agentes retardantes de incendios en grandes cantidades, pero con la adición de tales suplementos habitualmente se perjudican mucho las propiedades del material, con lo que uno de tales elementos compuesto por goma o caucho ya no puede satisfacer las propiedades estáticas y dinámicas requeridas para el empleo.

25 En un uso dinámico, p. ej. como elemento de suspensión o elemento de amortiguación o elemento habitualmente cargado de alta dinámica similar, por ejemplo en vehículos, no pueden satisfacerse por otro lado satisfactoriamente con elementos elásticos conocidos basados en NR y CR las disposiciones técnicas de protección antiincendios requeridas.

30 Actualmente, se desprende por ejemplo para los artículos elastoméricos en el campo de los vehículos ferroviarios el problema de que tanto la norma EN 45545-2 HL3 (p. ej. R9, R22/23) como los requisitos de la norma DIN 5514 (Perfil) o la norma BN 918043 (elastómeros con fines técnicos) no se satisfacen tampoco con un material único.

Para resolver esto, se intentó en parte proveer combinaciones de materiales y mantener así el núcleo elástico protegido libre de agentes ignifugantes. Tales elementos combinados se describen, por ejemplo, en los documentos DE 3831894 A1 o WO 2010/069842.

35 A partir del estado de la técnica, son conocidas otras mezclas poliméricas que contienen agentes ignifugantes de acetato de etilvinilo con caucho monomérico de etileno-propileno-dieno. En la mayoría de casos, la reticulación se realiza por peróxido o por irradiación. Tales mezclas se utilizan sobre todo en el revestimiento de cables o conductores eléctricos. Así, se describen por ejemplo en el documento EP 2343334 A2 composiciones ignífugas de EVA, EPDM y LLDPE que presentan un sistema de reticulación peroxídico formado por peróxido de dicumilo. Generalmente, estos materiales se basan en EVA con pequeños suplementos de EPDM/EM o PE.

40 Además, son conocidas también numerosas mezclas poliméricas con elastómeros termoplásticos reticulados dinámicos (TPV o TPE-V). En este sentido, se trata de sistema bifásicos, en los que se depositan en una matriz termoplástica continua partículas de caucho reticuladas finamente dispersadas. Los elastómeros termoplásticos se comportan a temperatura ambiente comparablemente a los elastómeros clásicos, pero son plásticamente deformables por aporte de calor y presentan a temperatura elevada un comportamiento termoplástico. Precisamente esto no es deseable para el empleo como pieza estructural amortiguadora, p. ej. para vehículos ferroviarios, puesto que allí es necesario mantener las propiedades elásticas también a temperaturas elevadas. Los elastómeros termoplásticos no son consecuentemente adecuados para ello.

45 En el documento WO 2014/019008, se describen además mezclas reticuladas con azufre de EPDM y EVA que pueden rellenarse con muy altas cantidades de agentes ignifugantes y consecuentemente presentan buena resistencia al fuego, pero a causa de un sistema de reticulación de azufre especial, mantienen no obstante sus propiedades mecánicas ventajosas.

55 A menudo, se intenta también corregir las propiedades mecánicas empeoradas causadas por las altas proporciones de agentes ignifugantes, particularmente respecto a dureza y rigidez, mediante el empleo de plastificantes. Habitualmente, tales mezclas elastoméricas, p. ej. basadas en EPDM o EPM, incluyen altas proporciones de plastificantes de aceite mineral, particularmente para mejorar las propiedades de procesamiento (fluidez) y ajustar los valores característicos mecánicos, como p. ej. dureza y módulo. Las cantidades de uso habituales pueden encontrarse

de 50 a 200 phr (partes por ciento de caucho) referidas al polímero.

5 Los aceites minerales son productos del petróleo y mezclas de hidrocarburos compuestas complejas y presentan proporciones parafínicas, nafténicas y aromáticas. Para elastómeros olefínicos apolares o débilmente polares, se utilizan por razones de polaridad y por ello compatibilidad aceites minerales cuya proporción de átomos de carbono unidos aromáticos ( $C_{aromáticos}$ ) no debería ser mayor del 50 % en peso referido al 100 % de aceite mineral. Por razones de polaridad, pueden utilizarse, así pues, para dichas cantidades de uso solo aceites minerales con proporción predominantemente parafínica o nafténica.

Una formulación típica de una composición polimérica conocida presenta la siguiente composición:

	• EPDM	100 phr
10	• Hollín	20 phr
	• Trihidrato de aluminio (ATH)	180 phr
	• Borato de cinc	50 phr
	• Plastificante	45 phr
	• Productos químicos reticulantes	12 phr
15	• Coadyuvante de procesamiento	5 phr

El contenido de agentes ignifugantes deshidratantes asciende aquí a 230 phr. Tales mezclas pueden satisfacer los requisitos de protección contra incendios de la norma EN 45545-2 (R22/23, R9), pero aquí se han demostrado desventajosos por las propiedades mecánicas deficientes causadas por el alto contenido de agentes ignifugantes:

	• Dureza:	64 Shore A
20	• Densidad:	1,47 g/cm <sup>3</sup>
	• Elasticidad:	31 %
	• Resistencia a la tracción:	4,2 Mpa
	• Alargamiento de rotura:	560 %
	• Degaste:	> 600 cm <sup>3</sup>

25 Es por tanto objetivo de la invención superar estas desventajas y crear un material polimérico ignífugo que presente propiedades técnicas de protección contra incendios excepcionales, particularmente el cumplimiento de la norma EN 45545-2 HL3, en combinación con valores característicos mecánicos o dinámicos mejorados.

Este objetivo se consigue con una composición del tipo mencionado al inicio mediante los rasgos característicos de la reivindicación 1.

30 Según la invención, se prevé a este respecto que al menos uno o una combinación de distintos hidratos metálicos deshidratantes libres de halógenos esté contenido como agente ignifugante a una proporción de en total 60 a 100 phr, que esté conformado en una matriz vulcanizada mediante un sistema de reticulación de azufre o que contiene azufre, en el que el sistema de reticulación se extiende por toda la matriz y permea ésta completamente, y que la composición total esté libre de halógenos.

35 Como se describe al inicio, habitualmente en tales elastómeros el contenido de agente ignifugante se sitúa lo más alto posible, para poder satisfacer las normas de protección contra incendios. Ya que esto empeora sin embargo las propiedades mecánicas a menudo por debajo del valor tolerable, se intenta contrarrestar mediante el empleo de grandes cantidades de plastificantes de aceite mineral y mejorar así las propiedades mecánicas.

40 Se ha mostrado sorprendentemente sin embargo ahora que precisamente este modo de proceso, así pues, el empleo irreflexivo de plastificantes de aceite mineral, es contraproducente y puede suponer desventajas considerables en el comportamiento ante el fuego.

45 Consecuentemente, era inesperado que en la composición según la invención, a pesar del descenso contraintuitivo y perjudicial de la proporción de agentes ignifugantes deshidratantes a menos de 130 phr, en contra de lo esperado no apareciera empeoramiento de las propiedades de protección contra incendios y que pudieran satisfacerse tanto la norma contra incendios EN 45545-2 como las propiedades mecánicas requeridas por la norma DIN 5514 (Perfil, p. ej., resistencia a la tracción > 8,5 Mpa, desgaste < 300 mm<sup>3</sup>) o la norma BN 918043 (Elastómeros para fines técnicos, resistencia a la tracción > 8 MPa GI y desgaste máximo 300 mm<sup>3</sup> para N II).

5 Como rasgo relevante, se ha resaltado en este contexto la proporción de suplementos de plastificantes de aceite mineral. Esta se mantiene en la mezcla lo más baja posible o incluso se excluye. Un exceso de contenido de plastificante de aceite mineral por encima del valor de 50 phr conduce a un claro empeoramiento de las propiedades de protección contra incendios, particularmente a un empeoramiento de las propiedades ignífugas respecto a la autoextinción, y la norma no puede ya satisfacerse. Consecuentemente es nuevo también el conocimiento subyacente de que, en el presente caso, la cantidad de agentes ignífugantes no solo determina el comportamiento ante el fuego, sino que puede alcanzarse comportamiento ante el fuego principalmente también mediante la reducción o renuncia a suplementos de aceite mineral.

10 Al mismo tiempo, mediante la reducción del agente ignífugo, se alcanza una mejora de las propiedades mecánicas, lo que está acompañado de propiedades dinámicas mejoradas. Para ocasionar un efecto ignífugo consecuentemente bueno al mismo tiempo que propiedades mecánicas mejoradas, se prevé según la invención que esté contenido uno o una combinación de distintos hidratos metálicos deshidratantes libres de halógenos como agente ignífugo a una proporción de en total 60 a 100 phr. La reducción del contenido de agente ignífugo mejora a este respecto los parámetros mecánicos, sobre todo las propiedades dinámicas y elásticas de la composición.

15 La proporción de elastómero olefínico del grupo M con cadena principal saturada de más de 70 phr es igualmente ventajosa para buenas propiedades dinámicas.

Para la mejora de los requisitos respecto a densidad y toxicidad de humos, es ventajoso que todos los componentes poliméricos, así como toda la composición, estén libres de halógenos.

20 Se derivan configuraciones y desarrollos posteriores ventajosos adicionales de la composición por los rasgos de las reivindicaciones dependientes:

Se consiguen propiedades dinámicas ventajosas cuando el elastómero olefínico está contenido a una proporción de 100 phr como componente polimérico único.

25 Para elevar adicionalmente las propiedades de la composición, y sobre todo la resistencia al fuego, es ventajoso cuando está contenido como plastificante, preferiblemente único, al menos un plastificante de aceite mineral a una proporción máxima menor o igual a 20 phr, preferiblemente menor o igual a 10 phr. Se alcanzan propiedades retardantes del fuego muy ventajosas cuando la composición está completamente libre de plastificante de aceite mineral.

30 Para alcanzar buenas propiedades de protección contra incendios con la menor influencia posible sobre las propiedades del material, se ha demostrado ventajoso añadir como agente ignífugo hidróxido de magnesio (MDH), hidróxido de aluminio (ATH), trióxido de antimonio, nanoarcillas y/o borato de cinc, preferiblemente una mezcla de acción sinérgica de dos o más de los mismos. Particularmente, el agente o agentes ignífugantes son a este respecto sólidos y en forma de polvo o cristalinos.

35 Para provocar un buen efecto ignífugo (autoextinción) al mismo tiempo que propiedades mecánicas mejoradas, puede preverse que esté contenido el agente ignífugo deshidratante sólido (p. ej., ATH, MDH, borato de cinc) en una cantidad de 60 a 100 phr referida al polímero, siempre que el contenido de aceite mineral sea menor de 50 phr. La reducción del contenido de ignífugo mejora los parámetros mecánicos, sobre todo las propiedades dinámicas y elásticas de la composición. Se alcanza una autoextinción en caso de incendio.

40 El elastómero olefínico es ventajosamente un homopolímero o un copolímero o un terpolímero de unidades monoméricas de dieno, particularmente un terpolímero compuesto por etileno, propileno y un termonómero que contiene dieno, preferiblemente a una proporción de termonómero de al menos 0 % en peso a 12 % en peso, referida al elastómero olefínico (según la norma ASTM D 6047). De este modo, pueden proporcionarse también para la reticulación con azufre los dobles enlaces necesarios.

45 En este contexto, es ventajoso cuando el elastómero olefínico se selecciona del grupo compuesto por caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y caucho de etileno-propileno (EPM) y/o que la composición esté compuesta por caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y/o caucho de etileno-propileno (EPM) como componentes poliméricos únicos. Los cauchos monoméricos de etileno-propileno-dieno (EPDM) presentan en caso de incendio grandes ventajas respecto a su baja densidad y toxicidad de humos. Los cauchos de EPDM pueden ajustarse además a un amplio intervalo de durezas y valores característicos mecánicos. Además, los cauchos de EPDM ofrecen ventajas respecto a la resistencia a la intemperie, UV, ozono y calor y son capaces como capa protectora de minimizar el envejecimiento de las piezas estructurales cargadas dinámicamente para proteger, p. ej. de caucho natural.

50 Los cauchos olefínicos libres de halógenos del grupo M, p. ej. EPM o EPDM de peso molecular especialmente alto, pueden estirarse además con aceites minerales por parte del fabricante para conseguir una mejora del comportamiento de procesamiento.

55 Preferiblemente, están contenidos en los mismos unidades monoméricas de dieno no conjugadas seleccionadas del grupo de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-ciclopentadieno, dicitopentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno,

tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, etilidenborneno o 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-metilen-2-norborneno (MNB), 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 5-isopropiliden-2-norborneno y 5-vinil-2-norborneno (VNB).

5 Es especialmente ventajoso a este respecto cuando el caucho monomérico de etileno-propileno-dieno (EPDM) es un terpolímero de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o dicitopentadieno (DCPD), preferiblemente con una proporción de termonómero de al menos 2 a 12 % en peso, referida al terpolímero (según la norma ASTM D 6047).

10 A causa del contenido comparativamente bajo de dobles enlaces del EPDM frente a otros cauchos de dieno, se ha de utilizar una cantidad de acelerante mayor para conseguir una velocidad de vulcanización adecuada rentable. La solubilidad del EPDM para azufre y la mayoría de acelerantes o restos acelerantes polares es baja. Por tanto, se usa para ello generalmente una combinación de varios acelerantes, para evitar el empañamiento.

La reticulación con azufre y donantes de azufre implica la presencia de dobles enlaces del tercomponente. Mediante la relación cuantitativa de azufre, donantes de azufre y acelerantes y el tipo de acelerante se determina la longitud de los puentes disulfuro reticulantes y la densidad de reticulación.

15 Son acelerantes utilizados frecuentemente, p. ej., sulfenamidas, p. ej. N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), tiazoles, p. ej. 2-mercaptobenzotiazol (MBT), ditiocarbamatos, p. ej. dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), guanidinas, p. ej. difenilguanidina (DPG) o tiofosfatos. Se utilizan como donantes de azufre, p. ej., tiuramos, disulfuro de caprolactama o polisulfuro de fosforilo.

20 Los copolímeros de elastómero olefínico, como EPM, se reticulan habitualmente con peróxidos. Son peróxidos típicos, por ejemplo, peróxido de dicumilo, di-(2-terc-butilperoxisopropil)bencenos y 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, 1,1-di-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano y 4,4-di(terc-butilperoxi)valerato de n-butilo.

25 Según una variante de realización ventajosa, se prevé que en la composición, además del elastómero del grupo M, esté contenido al menos otro componente polimérico, particularmente otro elastómero, p.ej. un elastómero del grupo R o del grupo Q (silicona) o un polímero termoplástico. Ventajosamente, los componentes poliméricos de la composición se presentan a este respecto como una mezcla o combinación polimérica homogénea monofásica.

Según una variante de realización ventajosa adicional, se prevé que esté contenido como componente polimérico adicional un polímero termoplástico que contiene acetato de vinilo, particularmente un homopolímero, copolímero o terpolímero de acetato de vinilo y preferiblemente seleccionado del grupo de poli(acetato de vinilo) (PVAc) o acetato de etilenvinilo (EVA).

30 Se obtiene una densidad de humos especialmente baja con buenas propiedades químicas simultáneas cuando el polímero que contiene acetato de vinilo presenta una proporción de acetato de vinilo de 40 a 75 % en peso (instrucción de ensayo de LP n.º 015, Lanxess).

35 Se utiliza generalmente en el campo de los cables acetato de etilenvinilo. El grupo acetato de vinilo polar mejora la resistencia al fuego y al mismo tiempo la resistencia a aceites. La densidad de humos es baja y los humos no presentan toxicidad. El acetato de etilenvinilo presenta al mismo tiempo una resistencia a la intemperie, UV, ozono y calor excelentes.

40 En este contexto, es ventajoso cuando el polímero que contiene acetato de vinilo presenta una temperatura de fusión o un inicio del intervalo de fusión de menos de 150 °C, preferiblemente menos de 100 °C, así como eventualmente una viscosidad baja a las temperaturas de procesamiento de caucho típicas. De este modo, puede conseguirse un buen mezclado y al mismo tiempo evitar completamente la vulcanización.

45 Una composición ventajosa se caracteriza por que está contenido EPM o EPDM a 50 a 100 phr, particularmente 70 a 100 phr, preferiblemente 80 a 100 phr, y el polímero que contiene acetato de vinilo en una cantidad de 0 a 50 phr, particularmente 0 a 30 phr, preferiblemente 0 a 20 phr referido respectivamente al peso total del polímero, en el que los datos en phr se refieren respectivamente a la relación de componentes poliméricos puros entre sí o a la cantidad de polímeros EVA + EPDM (= 100 phr) sin rellenos, aditivos o agentes ignífugantes. De este modo, se obtiene un mezclado íntimo de los constituyentes poliméricos y un sistema casi monofásico.

Los polímeros que contienen acetato de vinilo sin dobles enlaces en la cadena principal y sin monómeros que contienen dobles enlaces se reticulan predominantemente con peróxidos.

50 Si se usan polímeros que contienen acetato de vinilo junto con EPDM, puede ser también deseable que mediante reticulación con azufre el EPDM conforme solo una redícula continua y que el polímero que contiene acetato de vinilo se presente no reticulado.

Para la plastificación de polímeros que contienen acetato de vinilo, se utilizan a menudo plastificantes parafínicos. Se usan plastificantes sintéticos como adipatos o sebacatos para una flexibilidad a baja temperatura mejorada y se utilizan ésteres de ácido fosfórico por ejemplo para la mejora del efecto ignífugo.

Las composiciones especialmente ventajosas con respecto a sus propiedades mecánicas y retardantes de incendios están compuestas en conclusión por los siguientes componentes poliméricos:

- caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o
- caucho de etileno-propileno (EPM) o
- 5      – caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y acetato de etilenvinilo (EVA) como mezcla polimérica homogénea, o
- caucho de etileno-propileno (EPM) y acetato de etilenvinilo (EVA) como mezcla polimérica homogénea, o
- caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y poli(acetato de vinilo) (PVAc) como mezcla polimérica homogénea, o
- 10     – caucho de etileno-propileno (EPM) y poli(acetato de vinilo) (PVAc) como mezcla polimérica homogénea.

Para conseguir propiedades deseadas o requeridas adicionales de la composición polimérica retardante del fuego se propone además añadir al material otros suplementos, como por ejemplo rellenos o colorantes, hollín, coadyuvantes de procesamiento, agentes protectores del envejecimiento o similares y agentes reticulantes. En el uso de plastificantes ignifugantes, encuentran aplicación los ésteres de ácido fosfórico, que debido a su polaridad son compatibles solo en una medida limitada con los cauchos apolares. Se desprende una composición cualitativa y cuantitativa especialmente ventajosa como sigue:

- caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o caucho de etileno-propileno (EPM): 70-100 phr,
- polímero que contiene acetato de vinilo, particularmente acetato de etilenvinilo (EVA): 0-30 phr,
- aceite mineral-plastificante: 0-10 phr,
- 20     – agente ignifugante, particularmente hidróxido de aluminio (ATH): 60 a 100 phr,
- hollín variable, dependiendo de la dureza: 0-80 phr,
- resto de coadyuvantes, aditivos, etc.

Cuando o en el momento que se prevé que el componente polimérico o los componentes poliméricos de la composición, así pues, el elastómero del grupo M y/o los componentes poliméricos adicionales sean monofásicos y homogéneos entre sí, particularmente sin separación de fases visible macroscópicamente o al microscopio óptico, y/o formen una mezcla esencialmente monofásica y homogénea, particularmente tanto macroscópicamente como al microscopio óptico, particularmente sin separación de fases visible a simple vista y/o al microscopio óptico, se desprenden propiedades mecánicas espacialmente ventajosas del polímero, particularmente respecto al carácter elástico-dinámico. Se entiende aquí que la mezcla es ventajosamente tan monofásica que en la mezcla y/o en la composición final no se presentan partículas elastoméricas con un diámetro de partícula medio de más de 0,5 µm, particularmente más de 0,1 µm, preferiblemente más de 0,01 µm y/o ningún dominio de caucho con un diámetro medio de más de 0,5 µm, particularmente más de 0,1 µm, preferiblemente más de 0,01 µm. Particularmente, no se presentan en absoluto partículas poliméricas ni dominios de caucho reconocibles o detectables. La composición, el componente polimérico y/o la mezcla polimérica está también libre de partículas elastoméricas dispersadas o dominios de caucho. Se presenta una reticulación químicamente reticulada totalmente interpenetrada de los componentes poliméricos individuales.

En este contexto, es especialmente ventajoso cuando o en el momento en que la mezcla polimérica vulcanizada presenta exclusivamente propiedades elastoméricas y ninguna termoplástica, o cuando o en el momento en que la mezcla polimérica vulcanizada o la composición posee tanto en el intervalo de temperatura de aplicación como hasta temperaturas elevadas, temporalmente también de 150 a 200 °C, propiedades elastoméricas particularmente predominantes. Se encuentra allí también una diferencia sustancial con los elastómeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos para reticular (TPE-V):

Los elastómeros termoplásticos reticulados preparados mediante vulcanización dinámica (TPE-V) poseen en el intervalo de aplicación a temperaturas bajas, p. ej. a temperatura ambiente, propiedades elastoméricas considerables y se comportan en este intervalo comparablemente a los elastómeros clásicos. En el intervalo de procesamiento a temperatura elevada, tienen sin embargo propiedades predominantemente termoplásticas, son consecuentemente fluidos y deformables plásticamente o conformables en caliente y tienen un punto de fusión o intervalo de fusión o intervalo de reblandecimiento característico. Sus propiedades se determinan aquí mediante la matriz polimérica termoplástica no reticulada, por ejemplo de polipropileno o acetato de vinilo. Las partículas elastoméricas en sí reticuladas embebidas en la misma provocan ciertas propiedades elásticas, pero no tienen una influencia sustancial sobre la conformabilidad en caliente y la fluidez.

Las composiciones según la invención poseen en cambio después de la vulcanización a lo largo del espectro de temperaturas total relevante, tanto en el intervalo de aplicación como en el intervalo de temperaturas elevadas, propiedades casi exclusivamente elastoméricas o cauchoelásticas. Con la elevación de temperatura, el cuerpo se vuelve de hecho más blando, pero nunca fluido, así pues, no posee punto ni intervalo de fusión. La mezcla polimérica vulcanizada o la composición no presenta consecuentemente en el intervalo de temperatura hasta 200 °C ningún pico de fusión, medido por calorimetría diferencial dinámica. Tampoco es posible después de realizada la vulcanización ninguna conformación en caliente o una segunda etapa de conformación.

Los elastómeros termoplásticos son por tanto también sustancialmente menos resistentes térmica y dinámicamente que las composiciones ventajosas según la invención y a temperaturas elevadas tienden a la fluencia.

Una mezcla polimérica o composición vulcanizada ventajosa presenta además en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente a aprox. 200 °C un factor de pérdida (relación del módulo de pérdida a almacenamiento con tensión de cizallamiento dinámica) de  $\tan \delta < 0,3$ , medido según la norma ISO 4664 "Elastómeros o elastómeros termoplásticos- determinación de las propiedades dinámicas". Esto muestra que, en el intervalo de temperatura en el que se procesan típicamente los TPE-V, las propiedades elásticas de la composición según la invención predominan en comparación con las propiedades viscosas y por tanto ya no es posible una conformación adicional.

En cualquier caso, es así pues ventajoso que la composición no esté conformada como elastómero termoplástico (TPE), particularmente como elastómero termoplástico basado en olefina (TPE-O) o como elastómero termoplástico reticulado basado en olefina (TPE-V).

Se prepara o es obtenible una composición según la invención especialmente ventajosa mediante el mezclado del componente polimérico o los componentes poliméricos hasta una combinación homogénea y particularmente la incorporación posterior de agente reticulante, agente ignífugante y eventualmente aditivos y/o coadyuvantes adicionales, de hecho con estricta evitación de cualquier reticulación o vulcanización, preferiblemente a una temperatura de como máximo 110 °C. Solo después se realiza una etapa de conformación y la vulcanización, particularmente a temperatura elevada y eventualmente a presión. La vulcanización no se realiza con tensión de cizallamiento, así pues durante el mezclado intensivo, como en la vulcanización dinámica.

La temperatura de vulcanización se encuentra ventajosamente, particularmente en EPDM/EVA, a una temperatura por debajo de 240 °C, preferiblemente en un intervalo de temperatura de 130 a 190 °C. En este sentido, existe una diferencia adicional con los elastómeros termoplásticos reticulados, en los que la reticulación mediante vulcanización dinámica tiene lugar ya durante el mezclado a temperatura elevada y con fuerte tensión de cizallamiento. A diferencia de ello, se evita en la composición según la invención una vulcanización ya durante el mezclado y se realiza la reticulación solo al final, particularmente después de la conformación, a temperatura elevada pero no con tensión de cizallamiento. De este modo, las propiedades típicas del caucho de la composición influyen positivamente también a alto contenido de agente ignífugante.

La composición ventajosa así resultante es obtenible por tanto mediante vulcanización "estática", particularmente después de realizada la conformación. Se entiende por el término de vulcanización estática en el presente caso una vulcanización con evitación de cualquier tensión de cizalladura o con evitación de vulcanización dinámica.

La composición según la invención presenta ventajosamente los siguientes valores característicos, a saber

- una dureza de 40 a 90 Shore A, preferiblemente de 55 a 85, Shore A (norma DIN ISO 7619-1) y/o
- una resistencia a la tracción > 5 MPa, preferiblemente > 7 MPa (norma DIN 53504) y/o
- una resistencia al desgarro progresivo de > 7 N/mm, preferiblemente > 10 N/mm (norma DIN ISO 34-1B) y/o
- un desgaste < 400 mm<sup>3</sup>, preferiblemente < 300 mm<sup>3</sup> (norma DIN ISO 4669) y/o
- una densidad < 1,4 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente < 1,3 g/cm<sup>3</sup> (norma ISO 1183 -1) y/o
- un valor de MARHE (norma ISO 5660-1) < 90 kW/m<sup>2</sup>, particularmente < 60 kW/m<sup>2</sup> y/o
- satisface las normas EN 45545-2 HL 3 R9/R22/23.

Es evidente por ello que se mantienen y satisfacen los valores característicos esenciales para las propiedades dinámicas-elásticas y que los valores característicos mecánicos se encuentran sustancialmente por encima que para las mezclas ignífugas estándares actuales según la norma EN 45545-2.

Según la invención, se propone en este contexto también un procedimiento para la preparación de una composición ventajosa según la invención, en la que se mezclan en primer lugar los componentes poliméricos, el reticulante o reticulantes, el agente o agentes ignífugantes y eventualmente aditivos y coadyuvantes adicionales con evitación de reticulación y/o vulcanización hasta una combinación homogénea, y se realiza entonces a continuación al menos una

etapa de conformación, por ejemplo por inyección (IM). Solo después, lo más temprano durante o al final de la conformación, particularmente después de completada totalmente la conformación, se lleva a cabo la vulcanización, de hecho, como vulcanización estática no dinámica con evitación de tensión de cizallamiento.

5 Es especialmente ventajoso para la evitación de una vulcanización temprana en este contexto cuando la etapa de elaboración de la mezcla se lleva a cabo antes de la conformación por debajo de una temperatura crítica y durante un tiempo crítico, particularmente a una temperatura de como máximo 125 °C, preferiblemente en el intervalo de 50 a como máximo 110 °C. La combinación o los componentes poliméricos presentan durante la elaboración de mezcla ventajosamente un estado reblandecido.

10 Un modo de procedimiento ventajoso adicional, igualmente para la evitación de una reticulación o vulcanización demasiado temprana, prevé que también la conformación se lleve a cabo por debajo de una temperatura crítica y durante un tiempo crítico, particularmente a una temperatura de como máximo 130 °C, particularmente en el intervalo de 70 a 100 °C.

15 Se realiza la vulcanización propiamente entonces ventajosamente a una temperatura de como máximo 240 °C, particularmente en el intervalo de 160 a 180 °C. Ventajosamente, la reticulación se realiza a una temperatura mayor en comparación con el mezclado y/o conformación, particularmente también a una presión de 100 a 200 bar, pero eventualmente también sin presión.

Mediante estas etapas de procedimiento o modo de procedimiento, se desprende o se obtiene una composición ventajosa que presenta los rasgos deseados.

20 En comparación con el procedimiento según la invención, se mezcla en la "vulcanización dinámica" conocida una de tales mezclas poliméricas con alta tensión de cizallamiento y se vulcaniza al mismo tiempo a este respecto, así pues todavía antes de la conformación. De este modo, no se forman gotitas del elastómero insaturado en las que tiene lugar la reticulación. El tratamiento intensivo a alta tensión de cizallamiento conduce a este respecto a un aislamiento duradero de estas gotitas y provoca que entre las gotitas elastoméricas individuales no se establezca ningún enlace ni puente disulfuro. Se forma de este modo, por ejemplo, una matriz termoplástica uniforme de polímero que contiene acetato de vinilo, p. ej. EVA, en que se presentan islotes de elastómero, p. ej. EPDM, aislados y dispersados en esta matriz termoplástica. Entre las partículas elastoméricas separadas individuales, no existe enlace alguno. Por ello, no hay tampoco reticulación que recorra toda la matriz del cuerpo de mezcla así obtenido y que permee completamente este cuerpo, al contrario, la reticulación está limitada exclusivamente a las partículas elastoméricas respectivas.

30 A diferencia de ello, no se forman precisamente mediante el procedimiento ventajoso según la invención partículas elastoméricas aisladas en sí reticuladas, sino que presentan un conglomerado interpenetrante de las cadenas de polímero que contiene acetato de vinilo así como las cadenas elastoméricas. Los componentes poliméricos se presentan como moléculas de reticulación espacial reticuladas químicamente de malla ancha, en los que las reticulaciones no pueden disolverse sin degradación del material. La mezcla polimérica está libre de partículas elastoméricas vulcanizadas dispersadas en la misma, particularmente libre de partículas poliméricas o dominios de caucho con un diámetro (de partícula) medio de más de 0,5 µm, particularmente más de 0,1 µm, preferiblemente más de 0,01 µm.

40 La invención se refiere además a un artículo ignífugo. Este artículo puede estar compuesto exclusivamente por la composición según la invención, por ejemplo en forma de pieza de moldeo. Como alternativa, tal artículo puede comprender también solo en parte esta composición, por ejemplo en forma de un recubrimiento sobre un cuerpo básico, por ejemplo sobre un tejido.

45 Se refiere igualmente la invención a un elemento combinado adecuado para la amortiguación de oscilación y vibración y suspensión, con un cuerpo básico que está provisto al menos en parte o por etapas sobre su superficie externa, eventualmente sobre su superficie externa total, de al menos un recubrimiento de la composición según la invención. En el caso de una combinación de materiales, se prevé ventajosamente que el cuerpo básico esté formado predominantemente por gomas o caucho, por ejemplo por caucho de polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de acrilonitrilo, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho celular o mezclas de los mismos, preferiblemente de caucho natural. Las propiedades elásticas o dinámicas requeridas del cuerpo básico del elemento elástico se refuerzan o fortalecen preferiblemente además añadiendo de forma conocida al cuerpo básico adicionalmente rellenos o reforzantes, plastificantes, acelerantes de vulcanización, agentes de reticulación, agentes protectores del envejecimiento o similares. Según un desarrollo posterior preferido, se prevé unir el recubrimiento sólida e inseparablemente con el cuerpo básico, en el que el recubrimiento se aplica sobre el cuerpo básico preferiblemente mediante confección, extrusión, compresión, inyección y coextrusión posterior. Mediante el procedimiento citado, puede proporcionarse de forma más sencilla y fiable el elemento combinado elástico compuesto por recubrimiento retardante del fuego o retardante de incendios sobre el cuerpo básico mediante preparación de una unión segura correspondiente entre el cuerpo básico y el recubrimiento. Según la invención, puede preverse además que el cuerpo básico esté provisto de un refuerzo, por ejemplo fibras, particularmente fibras de vidrio, fibras de plástico, fibras de CFK, fibras de GFK, una tela o tejido o similares.

## ES 2 737 407 T3

La invención se refiere además al uso ventajoso del material, del artículo o del elemento combinado elástico como elemento de suspensión, elemento de amortiguación, junta, tubería, estera, pieza de moldeo, revestimiento protector, etc. o como pieza constituyente de los mismos. El artículo puede utilizarse ventajosamente también particularmente como perfil elastomérico conformado como perfil continuo, particularmente para ventanas o como junta entre marco y vidrio.

5

Ejemplos para la composición según la invención:

Ejemplo 1:

Mezcla de EPDM sin polímero que contiene acetato de vinilo

Reticulación:     azufre

10

Dureza:            aprox. 50-80 Shore A

Datos de formulación en phr

Número de mezcla	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Dureza, Shore A	56	52	55	58	60	63	72	80
EPDM (etileno: 55 % en peso, ENB: 6,5 % en peso)	100	100	100	100	100	100	100	100
Aceite mineral parafínico con C <sub>aromático</sub> : 2 %	55	50	40	25	18	12	5	0
Hollín Durex O/35 (índice de absorción de yodo: 30 mg/g; norma ASTM D 1510)	15	15	15	15	27	40	50	60
Al(OH) <sub>3</sub> con d <sub>50</sub> = 1 µm	160	80	70	60	60	60	60	60
Borato de cinc, d <sub>50</sub> = 2,1 µm	10							
Óxido de cinc, BET= 4,5 m <sup>2</sup> /g	5	5	5	5	5	5	5	5
Azufre molido	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Deovulc BG 187 (mezcla acelerante)	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
Mezcla de sílice/caolinita con d <sub>50</sub> < 2,4 µm	15	15	15	15	15	15	15	15

Número de mezcla	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Dureza, Shore A	56	52	55	58	60	63	72	80
Prueba de combustión 1	Prueba de quemador							
Tiempo de extinción, s	50-100	>100	>100	50-100	40	<6	<5	<3
Valoración	Débil poscomb.	Poscomb. moder.	Poscomb. moder.	Débil poscomb.	Autoextin.	Autoextin.	Autoextin.	Autoextin.
Prueba de combustión 2	EN 45545-2, R9							
Densidad de humos (norma ISO 5669-2):	105	90	85	71	58	57	<60	<60

## ES 2 737 407 T3

Número de mezcla	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
D <sub>s</sub> máx								
Toxicidad de gases (norma ISO 5669-2): CIT <sub>G</sub>	0,04	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,018	0,015
Tasa de liberación de calor (norma ISO 5660-1): MARHE (kW/m <sup>2</sup> )	> 90	80	77	65	58	57	54	50
	No satisfecha	R9/HL2	R9/HL2	R9/HL2	R9/HL3	R9/HL3	R9/HL3	R9/HL3

Número de mezcla	1.0	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
Dureza, Shore A	56	53	55	56	60	63	72	80
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1,42	1,22	1,22	1,23	1,24	1,25	1,27	1,29
Elasticidad, %	39	53	53	53	49	46	42	36
Resistencia a impactos, N/mm	6,2	7,2	7,3	7,6	8,4	9,8	12,8	14,1
Resistencia a la tracción, Mpa	4,7	6,9	7,2	7,3	7,5	7,8	7,9	8,1
Alargamiento de rotura, %	481	510	500	480	420	390	340	310
Desgaste, mm <sup>3</sup>	620	290	294	297	291	285	270	261

- 5 Es evidente aquí, entre otras cosas, que ya desde menos de 50 phr de aceite mineral se satisfacen las normas para protección contra incendios y al mismo tiempo los valores mecánicos y dinámicos son ventajosos.

### Ejemplo 2

Mezcla de EPDM sin polímero que contiene acetato de vinilo

Dureza: 80 Shore A

Reticulación: Peróxido

- 10 Referencia: mezcla 2.1 no ignífuga

Datos de formulación en phr

Mezcla	2.1	2.2	2.3	2.4
EPDM (proporción de etileno: 48 % en peso, ENB: 7,8 % en peso)	100	100	100	100
Hollín N 550	60	60	60	50
Aceite mineral parafínico con C <sub>aromático</sub> : 2 %	0	20	10	0
Al(OH) <sub>3</sub> con d <sub>50</sub> = 1 μm	0	100	100	50

## ES 2 737 407 T3

Di-(2-terc-butilperoxisopropil)benceno	6	6	6	6
Trimetacrilato de trimetilolpropano	1	1	1	1
Mezcla de sílice/caolinita con $d_{50} < 2,4 \mu\text{m}$	10	20	20	10

Mezcla	2.1	2.2	2.3	2.4
Prueba de combustión 1	Prueba de quemador			
Tiempo de extinción, s	> 100	50-100	15	<3
Valoración	No autoextinguible, combustión creciente	Débil poscombustión	Autoextinguible	Autoextinguible

Mezcla	2.1	2.2	2.3	2.4
Dureza, Shore A	80	75	81	80
Densidad, $\text{g/cm}^3$	1,10	1,34	1,36	1,25
Elasticidad, %	56	45	52	48
Resistencia a impactos, N/mm	12	10	10,2	10,5
Resistencia a la tracción, $\text{N/mm}^2$	12,7	8,1	9,4	10,4
Alargamiento de rotura, %	155	217	167	190

Ejemplo 3:

5 Mezcla de EPDM con polímero que contiene acetato de vinilo

Reticulación: peróxido

Dureza 75-80 Shore A

Datos de formulación en phr

Mezcla	3.1	3.2	3.3
EPDM (proporción de etileno: 52 % en peso, ENB: 7,5 % en peso)	90	90	80
EVA con 60 % en peso de VAC	10	10	20
Hollín N 550	50	50	50
Aceite mineral parafínico con $C_{\text{aromático}}$ : 2 %	20	10	10
$\text{Mg}(\text{OH})_2$ , $d_{50} = 0,9 \mu\text{m}$	110	90	90
Borato de cinc, $d_{50} = 2,1 \mu\text{m}$	10	10	10
Di-(2-terc-butilperoxisopropil)benceno	7	7	7
Trimetacrilato de trimetilolpropano	1	1	1
Mezcla de sílice/caolinita con $d_{50} < 2,4 \mu\text{m}$	15	15	15

Mezcla	3.1	3.2	3.3
--------	-----	-----	-----

ES 2 737 407 T3

Prueba de combustión 1	Prueba de quemador		
Tiempo de extinción, s	15	10	Espontánea
Valoración	Autoextinguible	Autoextinguible	Autoextinguible

Mezcla	3.1	3.2	3.3
Dureza, Shore A	77	78	78
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1,32	1,31	1,31
Elasticidad, %	47	46	42
Resistencia a impactos, N/mm	10,1	12,2	11,8
Resistencia a la tracción, N/mm <sup>2</sup>	9,3	9,5	9,6
Alargamiento de rotura, %	189	205	210

En los ejemplos 2 y 3 son visibles los efectos del contenido de aceite mineral y agente ignifugante.

Ejemplo 4:

EPDM con caucho de butilo (IIR) (elastómero de tipo R)

5 Dureza: 46 Shore A

Reticulación: azufre

Datos de formulación en phr

Número de mezcla	4.0
Dureza, Shore A	46
EPDM (etileno: 55 % en peso, ENB: 6,5 % en peso)	70
IIR (ML 1+8, 125 °C: 51, insaturación: 1,7 % en moles)	30
Aceite mineral parafínico con C <sub>aromático</sub> : 2 %	30
Hollín N 550	10
Al(OH) <sub>3</sub> con d <sub>50</sub> = 1 µm	80
Mezcla de sílice/caolinita con d <sub>50</sub> < 2,4 µm	10
Óxido de cinc, BET= 4,5 m <sup>2</sup> /g	5
Ácido esteárico	1
Deovulc BG 187 (mezcla acelerante)	6
Azufre molido	2,0
Prueba de combustión 1	Prueba de quemador
Tiempo de extinción, s	50-100
Valoración	Débil poscombustión

## ES 2 737 407 T3

Mezcla	4
Dureza, Shore A	46
Densidad, g/cm <sup>3</sup>	1,22
Resistencia a la tracción, N/mm <sup>2</sup>	9,6
Alargamiento de rotura, %	760

La prueba de quemador se realizó con la siguiente configuración:

La distancia del quemador Bunsen a la muestra asciende a 140 mm. El cuerpo de la muestra presenta un diámetro de 42 mm a un grosor de 6 mm. Se flamea durante 45 segundos. Después, se termina el flameado, se observa el comportamiento poscombustión y se mide el tiempo para autoextinción.

Se ejecutó la prueba de combustión según la norma EN 45545-2 correspondiente a las normas presentadas.

Se realizó la preparación de las formulaciones de ejemplo ejemplares como alternativa en un tren de laminación o en un mezclador interno:

Cuando se trabaja con trenes de laminación, se realiza el proceso en el siguiente orden:

Se mezclan entre sí EPM/EPDM y eventualmente EVA hasta formar una hoja laminada plana. Se trabaja a este respecto sin enfriamiento de rodillo. Para asegurar la homogeneidad, se corta antes de la adición de aditivos la hoja de mezcla alternadamente tres veces a izquierda y derecha hasta aproximadamente  $\frac{3}{4}$  de la anchura de rodillo en un ángulo de aproximadamente 45° y se pone de nuevo la mezcla así disminuida sobre el otro lado, citado a continuación como 3x cortes a izquierda y derecha. Antes del inicio del proceso de introducción de los demás componentes de mezcla, se conecta el enfriamiento con agua del rodillo. Se realiza la adición de los aditivos sólidos y líquidos continuamente en pequeñas cantidades y con ajuste de hueco continuo. Cuando el caucho ha recibido todas las sustancias, se homogeneiza de nuevo mediante tres cortes a izquierda y derecha. Se retira la hoja laminada del rodillo y se almacena temporalmente a temperatura ambiente durante 10 minutos para alcanzar un enfriamiento de la mezcla y el rodillo. Se realiza la adición del acelerante junto con el azufre. Cuando la mezcla ha recibido el acelerante y el azufre, se corta la mezcla otras tres veces a izquierda y derecha. A continuación, se retira completamente la mezcla del rodillo y se vuelca seis veces. Alternadamente, se pone la hoja laminada en la dirección de laminación y transversalmente. Después, se realiza la extracción de la hoja laminada al grosor de hoja deseado.

Cuando se trabaja con un mezclador interno, se realiza el proceso en el siguiente orden:

Se atempera la cámara de mezclado antes del inicio del proceso de mezclado a 50 °C ± 5 °C. En primer lugar, se rellenan EPM/EPDM y eventualmente EVA y se amasan durante 120 segundos con el troquel bajado. Después, se realiza la adición de los aditivos sólidos y líquidos. Se baja el troquel y se amasa de nuevo durante 120 segundos. A continuación, se limpia el troquel y se mezcla la mezcla de nuevo como máximo 60 segundos o hasta alcanzar una temperatura másica de 100 °C en la cámara de mezclado y a continuación se expulsa. Se realiza el enfriamiento y homogeneización de la mezcla en un tren de laminación conectado posteriormente mediante mezclador auxiliar. La temperatura del agua de enfriamiento en la entrada asciende como máximo a 30 °C. Cuando la mezcla ha alcanzado una temperatura de aproximadamente 80 °C ± 5 °C, se añade el acelerante. Después de homogeneización repetida mediante mezclador auxiliar (5 ciclos), se retira la hoja de mezcla del rodillo y se deposita sobre carros de transporte para procesamiento adicional.

Se produjeron las formulaciones de ejemplo en un mezclador interno de tipo LH 50 A (año de construcción 1961) según el procedimiento anterior con una velocidad de giro de las paletas tangentes de 30 rpm. Después de la expulsión de la mezcla a 100 °C, se enfrió la mezcla sobre un tren de laminación (Berstorff 1500 mm), como se describe anteriormente) y se introdujo el acelerante. Se retiraron hojas de mezcla con un grosor de 4 mm del rodillo y se depositaron sobre carros de transporte para procesamiento adicional.

Se realizó la vulcanización de las mezclas del ejemplo 1 en una prensa eléctrica a 160 °C durante 30 min y a una presión de 200 bar, pero en cualquier caso después de realizada la conformación y evitando cualquier tensión de cizallamiento; se realizó la vulcanización de las mezclas de los ejemplos 2 y 3 a 180 °C durante 10 min en condiciones por lo demás iguales. Como alternativa, puede realizarse la vulcanización también sin presión o a presión normal, pero en cualquier caso a temperatura elevada, p. ej. vulcanización continua en baño salado para perfiles.

La composición así obtenida puede someterse por tanto a una conformación y después vulcanizarse, y de esta forma, sin etapa de procesamiento adicional, usarse directamente como artículo ignífugo, por ejemplo como perfil. Como alternativa, sin embargo, la composición así obtenida puede procesarse adicionalmente también hasta un elemento combinado y vulcanizarse solo entonces hasta un producto final listo.

## REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica vulcanizada ignífuga que contiene como componente polimérico al menos un elastómero olefínico libre de halógenos del grupo M con cadena principal saturada a una proporción de más de 70 phr referida a los constituyentes poliméricos, en la que la proporción de plastificantes de aceite mineral en la composición es menor de 50 phr, y en la que el componente polimérico o los componentes poliméricos de la composición son monofásicos y homogéneos,  
5  
caracterizada  
por que contiene al menos uno o una combinación de distintos hidratos metálicos deshidratantes libres de halógenos como agentes ignífugos a una proporción en total de 60 a 100 phr,
- 10 por que está conformada por una matriz vulcanizada mediante un sistema de reticulación de azufre o que contiene azufre, en la que el sistema de reticulación se extiende por toda la matriz y permea esta totalmente,  
y por que la composición total está libre de halógenos.
2. Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene plastificante de aceite mineral a una proporción máxima menor o igual a 20 phr, preferiblemente menor o igual a 10 phr, y/o por que la composición está libre de plastificante de aceite mineral.  
15
3. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene el elastómero olefínico libre de halógenos a una proporción de 100 phr como componente polimérico único.
4. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene como agente ignífugante hidróxido de magnesio (MDH) y/o hidróxido de aluminio (ATH), preferiblemente una mezcla de los mismos, y/o por que los agentes ignífugante son sólidos y en forma de polvo o cristalinos.  
20
5. Composición según una de las realizaciones precedentes, caracterizada por que el elastómero olefínico es un homopolímero o un copolímero o un terpolímero de unidades monoméricas de dieno, particularmente un terpolímero compuesto por etileno, propileno y un termonómero que contiene dieno, preferiblemente a una proporción de termonómero de al menos 0 % en peso a 12 % en peso referida al elastómero olefínico.
- 25 6. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el elastómero olefínico se selecciona del grupo compuesto por caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y caucho de etileno-propileno (EPM) y/o por que la composición está compuesta por caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y/o caucho de etileno-propileno (EPM) como componentes poliméricos únicos.
- 30 7. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el elastómero olefínico es un caucho con un grupo lateral insaturado, particularmente un caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), que presenta preferiblemente unidades monoméricas de dieno no conjugadas, seleccionadas del grupo de 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-ciclopentadieno, dicitetrahidroindeno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, etilidenborneno o 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-metilen-2-norborneno (MNB), 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno (VNB), en la que el caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) es preferiblemente un terpolímero de etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o dicitetrahidroindeno (DCPD).  
35
8. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene al menos un componente polimérico adicional, particularmente un elastómero del grupo R o del grupo Q (silicona) o un polímero termoplástico, en la que los componentes poliméricos de la composición se presentan particularmente como una mezcla polimérica o combinación homogénea  
40
9. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene como componente polimérico adicional un polímero termoplástico que contiene acetato de vinilo, particularmente un homopolímero, copolímero o terpolímero de acetato de vinilo y preferiblemente seleccionado del grupo de poli(acetato de vinilo) (PVAc) o acetato de etilenvinilo (EVA).  
45
10. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero que contiene acetato de vinilo presenta una temperatura de fusión o un inicio del intervalo de fusión menor de 150 °C, preferiblemente menor de 100 °C y/o por que el polímero que contiene acetato de vinilo presenta una proporción de acetato de vinilo de 40 a 75 % en peso y/o por que contiene polímero que contiene acetato de vinilo eventualmente no reticulado a una proporción de 0 a 50 phr.  
50
11. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, compuesta por los siguientes componentes poliméricos:
- caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o

- caucho de etileno-propileno (EPM) o
  - caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y acetato de etilvinilo (EVA) como mezcla polimérica homogénea, o
  - caucho de etileno-propileno (EPM) y acetato de etilvinilo (EVA) como mezcla polimérica homogénea, o
  - caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) y poli(acetato de vinilo) (PVAc) como mezcla polimérica homogénea, o
  - caucho de etileno-propileno (EPM) y poli(acetato de vinilo) (PVAc) como mezcla polimérica homogénea.
- 5
12. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la mezcla polimérica está conformada como un conglomerado interpenetrante de cadenas del polímero que contiene acetato de vinilo así como, por ejemplo, cadenas elastoméricas reticuladas con azufre, y/o por que los componentes poliméricos se presentan como moléculas de reticulación espacial reticuladas químicamente de malla ancha.
- 10
13. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente polimérico o los componentes poliméricos de la composición son monofásicos y homogéneos, sin separación de fases visible macroscópicamente y al microscopio óptico, y/o por que los componentes poliméricos se presentan como una mezcla sustancialmente monofásica y homogénea entre sí, particularmente sin separación de fases visible macroscópicamente y al microscopio óptico y/o por que la composición, el componente polimérico o la mezcla de polímeros está libre de partículas elastoméricas vulcanizadas dispersadas, particularmente libre de partículas elastoméricas o dominios de caucho con un diámetro medio de más de 0,5  $\mu\text{m}$ , particularmente más de 0,1  $\mu\text{m}$ , preferiblemente más de 0,01  $\mu\text{m}$ .
- 15
- 20
14. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición posee, tanto en el intervalo de temperatura de aplicación como en el intervalo de temperatura elevada, particularmente temporalmente también de 150 a 200  $^{\circ}\text{C}$ , propiedades elastoméricas o propiedades exclusivamente elastoméricas y ninguna termoplástica y las propiedades termoplásticas aparecen de fondo o no están en absoluto presentes o por que la composición no está conformada como elastómero termoplástico (TPE), particularmente ni como elastómero termoplástico de base olefínica (TPE-O) ni como elastómero termoplástico de base olefínica reticulado (TPE-V).
- 25
15. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición no presenta en el intervalo de temperatura hasta 200  $^{\circ}\text{C}$  ningún pico de fusión, medido con calorimetría diferencial dinámica.
- 30
16. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la composición presenta en un intervalo de temperatura de temperatura ambiente hasta aproximadamente 200  $^{\circ}\text{C}$  un factor de pérdida (relación del módulo de pérdida a módulo de almacenamiento a tensión de cizallamiento dinámica) de  $\tan \delta < 0,3$ .
- 35
17. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, preparada u obtenible mediante la presentación de los componentes poliméricos o mediante el mezclado de los componentes poliméricos hasta una combinación homogénea y, particularmente después de ello, incorporación de agentes reticulantes, agentes ignífugantes y aditivos y/o coadyuvantes adicionales con evitación de reticulación y/o vulcanización, preferiblemente a una temperatura de como máximo 110  $^{\circ}\text{C}$ , después conformación y vulcanización, particularmente a temperatura elevada y eventualmente a presión, en la que la vulcanización no se realiza bajo tensión de cizallamiento.
- 40
18. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, obtenible mediante vulcanización estática con evitación de tensión de cizallamiento o con evitación de vulcanización dinámica, particularmente después de realizada la conformación.
- 45
19. Composición según una de las reivindicaciones precedentes con la siguiente composición:
- caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o caucho de etileno-propileno (EPM): 70-100 phr,
  - polímero que contiene acetato de vinilo, particularmente acetato de etilvinilo (EVA): 0-30 phr,
  - plastificante de aceite mineral: 0-10 phr,
  - agente ignífugante, particularmente hidróxido de aluminio (ATH): 60 a 100 phr,
  - hollín: 0-80 phr,
  - resto de coadyuvantes, aditivos, etc.
- 50
20. Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que presenta una dureza de 40 a 90 Shore A, preferiblemente 55 a 85 Shore A y/o una resistencia a la tracción  $> 5 \text{ MPa}$ , preferiblemente  $> 7 \text{ MPa}$ ,

y/o un desgaste < 400 mm<sup>3</sup>, preferiblemente < 300 mm<sup>3</sup>, y/o una densidad < 1,4 g/cm<sup>3</sup>, preferiblemente < 1,3 g/cm<sup>3</sup>, y/o un valor de MARHE (norma ISO 5660-1) < 90 kW/m<sup>2</sup>, particularmente < 60 kW/m<sup>2</sup>, y satisface la norma EN 45545-2.

21. Procedimiento para la preparación de una composición según una de las reivindicaciones precedentes,
- 5
- mezclando en primer lugar el componente o componentes poliméricos, el agente o agentes reticulantes, el agente o agentes ignífugos y eventualmente aditivos y coadyuvantes adicionales con evitación de reticulación y/o vulcanización hasta una combinación homogénea,
  - realizando entonces una etapa de conformación,
  - y llevando a cabo entonces, lo más temprano durante o al final de la conformación, particularmente
- 10 después de terminada la conformación, la vulcanización como una vulcanización estática no dinámica con evitación de tensión de cizallamiento.
22. Procedimiento según la reivindicación 21, caracterizado por que se lleva a cabo la elaboración de la mezcla antes de la conformación a una temperatura y tiempo no críticos para la vulcanización previa, particularmente a una temperatura de como máximo 125 °C, preferiblemente en el intervalo de 50 °C a como máximo 110 °C, y/o por que la combinación o el componente o componentes poliméricos presentan durante el mezclado un estado reblandecido.
- 15
23. Procedimiento según la reivindicación 21 o 22, caracterizado por que la conformación se lleva a cabo a una temperatura y tiempo no críticos para la vulcanización previa, particularmente a una temperatura de como máximo 130 °C, particularmente en el intervalo de 70 a 100 °C.
24. Procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 23 precedentes, caracterizado por que la vulcanización se realiza a una temperatura de como máximo 240 °C, particularmente en el intervalo de 160 a 180 °C, preferiblemente a una temperatura mayor en comparación con el mezclado y/o conformación, particularmente a una presión de 100 a 200 bar.
- 20
25. Composición particularmente según una de las reivindicaciones 1 a 20, obtenible mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 21 a 24.
- 25
26. Artículo ignífugante que comprende o está compuesto por la composición según una de las reivindicaciones precedentes.
27. Elemento combinado ignífugante elástico adecuado para la amortiguación de oscilaciones y la suspensión, con un cuerpo básico particularmente de caucho que está provisto al menos en parte o por etapas en su superficie externa, eventualmente en su superficie externa total, con al menos un recubrimiento de la composición según una de
- 30 las reivindicaciones precedentes.
28. Uso de la composición, el artículo o el elemento combinado según una de las reivindicaciones precedentes como elemento de suspensión, elemento de amortiguación, junta, tubería, estera, pieza de moldeo, revestimiento protector o perfil elastomérico.