

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 760 551**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/08** (2006.01)

**C08J 9/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2017** **E 17166016 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2019** **EP 3388477**

54 Título: **Sistema de expansión para espumas de aislamiento flexibles**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.05.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ZAUNER, CHRISTOPH y**  
**BETTERMANN, MIROSLAV**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 760 551 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

Sistema de expansión para espumas de aislamiento flexibles

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un material flexible para aislamiento térmico y acústico que comprende un polímero expandido (mezcla) basado en al menos un elastómero, donde la expansión se logra mediante la descomposición de una mezcla de al menos dos agentes de soplado químicos, que comprende el agente de soplado químico exotérmico 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) y al menos un agente de soplado endotérmico.

**Antecedentes de la invención**

Los materiales flexibles y expandidos que comprenden un polímero (mezcla) para aislamientos térmicos y acústicos están bien establecidos en el mercado desde hace décadas. Se utilizan para la construcción comercial y residencial, así como para aplicaciones industriales en diversas industrias. Las razones para elegir tales materiales son múltiples: son impermeables y, por lo tanto, evitan la corrosión bajo aislamiento, tienen excelentes propiedades de aislamiento térmico y acústico y son fáciles de aplicar debido a su flexibilidad, facilidad de corte y unión con adhesivos de un componente.

Las espumas de aislamiento polimérico utilizadas para tales aplicaciones comprenden principalmente dos grupos de materiales, espumas de polietileno (PEF) y espumas elastoméricas flexibles (FEF). Las espumas de polietileno (PEF) se fabrican mediante un proceso de expansión física (espuma), utilizando agentes de soplado físicos. Las espumas elastoméricas flexibles (FEF) son materiales aislantes flexibles con una alta carga de relleno, que se logra mediante un proceso de expansión química (espumación). Dichos materiales se basan casi exclusivamente en una selección estrecha de bases de polímeros (elastómeros). La mayoría de estos materiales expandidos se basan en caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR) o NBR/cloruro de polivinilo (PVC) (por ejemplo, NH/Armaflex®, AF/Armaflex®, K-Flex® ST, Kaiflex® KKplus), caucho de etileno propileno dieno (EPDM) (por ejemplo, HT/Armaflex®, Aerocel® AC) y policloropreno (CR) (Armaflex® Ultima). El EPDM expandido se utiliza principalmente para aislamientos a temperaturas más altas, por ejemplo, aplicaciones solares, CR se utiliza para aplicaciones donde se solicitan alta resistencia a la llama y baja emisión de humo y NBR es la base de polímero más extendida para FEF estándar, como en aplicaciones de calefacción y fontanería y ventilación y refrigeración. Debido a las altas cargas factibles con tales materiales, las propiedades del producto pueden modificarse en una amplia gama, por ejemplo, con respecto a la resistencia a la llama, conductividad térmica, propiedades mecánicas, resistencia al vapor de agua, etc.

Desde finales de los años 70 del siglo pasado, la expansión de los FEF se logra mediante el uso de azodicarbonamida (ADCA) como agente de soplado químico. ADCA es uno de los agentes de soplado más efectivos y, por lo tanto, ampliamente utilizado, no solo para FEF, sino también para caucho celular y termoplástico en general. Tiene el rendimiento de gas más alto de todos los agentes de soplado disponibles comercialmente ( $\approx 220$  ml/g) y se descompone principalmente en nitrógeno y dióxido de carbono. La descomposición de ADCA puro comienza por encima de  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  ( $\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pero dicha temperatura puede reducirse significativamente en un amplio intervalo mediante el uso, entre muchos otros, de sustancias que contienen cinc, especialmente ZBS (deshidrato de bencenosulfato de cinc) y ZnO (óxido de cinc).

En diciembre de 2012, la ECHA (Agencia Europea de Sustancias Químicas) añadió ADCA a la lista de sustancias candidatas de alta preocupación para la autorización debido al nivel equivalente de preocupación que probablemente tenga graves efectos en la salud humana. Aunque actualmente no existe evidencia clara de tales efectos, todavía existe el riesgo de que el uso de ADCA sea limitado o restringido. Por lo tanto, existe la necesidad de sustitutos del mismo rendimiento o uno comparable. Desafortunadamente, la sustitución de ADCA dentro de FEF es particularmente difícil, ya que las densidades de tales espumas son muy bajas (al menos por debajo de  $70\text{ kg/m}^3$ , para la mayoría de las aplicaciones por debajo de  $60\text{ kg/m}^3$  o incluso por debajo de  $55\text{ kg/m}^3$ ). Tales densidades son inevitables para lograr las propiedades requeridas, por ejemplo, baja conductividad térmica, flexibilidad, etc.

Los agentes de soplado químico se pueden dividir en general en dos grupos principales: materiales endotérmicos y exotérmicos. Los agentes de soplado exotérmicos liberan una mayor cantidad de gas en comparación con los agentes de soplado endotérmicos y crean una mayor presión de gas. La temperatura de descomposición de tales productos se puede ajustar en muchos casos (significa bajar) mediante la adición de iniciadores. Los agentes de soplado endotérmicos se basan en carbonatos inorgánicos o carbonatos de hidrógeno y liberan principalmente  $\text{CO}_2$  (dióxido de carbono) y en muchos casos también agua. Pueden ser activados por ácidos, por ejemplo, ácido cítrico, para reducir sus temperaturas de descomposición.

La cantidad de agentes de soplado exotérmicos disponibles comercialmente es muy limitada. Además de ADCA, solo cinco sustancias adicionales son de interés comercial:

65

1. OBSH (4,4'-oxobisbenceno-sulfonilhidrazida),
2. TSH (p-toluenosulfonia-hidrazida),
3. TSS (p-toluolsulfonil-semicarbazida),
4. 5PT (5-fenil-1H-tetrazol) y
5. DNPT (N,N'-Dinitrosopentameten-tetramina).

Con respecto al rendimiento de gas (190 ml/g) y la temperatura de descomposición ( $\approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), el DNPT es el más comparable al ADCA de todos los agentes de soplado químicos antes mencionados. Desafortunadamente, libera gases nitrosos por descomposición y, por lo tanto, no sería una alternativa, especialmente con respecto a los efectos sobre la salud humana.

La temperatura de descomposición de 5PT ( $\approx 240\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) es incluso más alta que la temperatura de descomposición de ADCA y no se conoce ningún iniciador para dicho agente de soplado. Debido a esto, el 5PT tampoco sería una alternativa al ADCA, ya que los FEF no pueden procesarse a temperaturas tan altas (degradación de, por ejemplo, cadenas de polímeros, enlaces cruzados, retardantes de llama, etc.). La temperatura de descomposición de TSS es de  $\approx 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , pero hay iniciadores disponibles (urea, PTA y NET3). Sin embargo, se sospecha que el TSS es cancerígeno en los bioensayos y las semicarbazidas son, en general, el foco de atención de la OMS. Debido a esto, incluso TSS no es una alternativa aceptable a ADCA para FEF.

TSH tiene la temperatura de descomposición más baja de los agentes de soplado exotérmicos ( $\approx 145\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), pero la temperatura de descomposición se reduce aún más a  $100 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$  cuando se usa dentro de los compuestos FEF. Debido a dicha temperatura de descomposición, no se puede lograr una reticulación suficiente antes de la expansión, dando como resultado densidades significativamente más altas y células inestables y/o abiertas. Además, el rendimiento de gas de dicho agente de soplado ( $\approx 100\text{ ml/g}$ ) es bastante bajo en comparación con ADCA.

El único agente de soplado restante es OBSH. Aunque la temperatura de descomposición ( $\approx 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) y el rendimiento de gas ( $\approx 125\text{ ml/g}$ ) son significativamente más bajos en comparación con ADCA, es factible producir FEF utilizando tales agentes de expansión. Sin embargo, son necesarios ajustes significativos del paquete de curado y las condiciones del proceso para lograr densidades y calidades de producto suficientes. Sin embargo, existen varios inconvenientes al usar OBSH: los productos resultantes son más firmes (menos flexibles), la elasticidad y el comportamiento de recuperación son peores. Son típicamente de mayor densidad (documento US20100065173) y, por lo tanto, tienen conductividades térmicas significativamente más altas; o no son espumas de células cerradas (documentos CN104945746 y US8353130) y, por lo tanto, tienen peores propiedades de barrera de vapor de agua (WVT según la norma EN 13469/EN 12086:  $<1000$ ).

El documento EP2 921475 A1 revela una composición polimérica que comprende 100 partes de resina polimérica tal como un caucho reticulable y de 0,05 a 20 partes de un agente espumante que comprende 5-50 % en peso de 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) y 95 a 50 % en peso de bicarbonato de sodio.

El documento JP 2007217662 desvela una composición polimérica que comprende 100 partes en peso de una resina de cloruro de polivinilo y 0,5-3,3 partes en peso de agente espumante que contiene no menos del 70 % en peso de un bicarbonato.

El documento JP 2003 211481 desvela una composición polimérica que comprende 100 partes en peso de polipropileno como resina termoplástica, 2,05-4,7 partes en peso de una mezcla de agente espumante que comprende 2-4 partes en peso de OBSH y 0,05-0,7 partes en peso del agente de soplado endotérmico hidrógeno de sodio carbonatado.

Una gran cantidad de agentes de soplado químicos endotérmicos está disponible comercialmente, aunque la cantidad de diferentes materias primas es bastante limitada. La razón principal de una cantidad tan grande de productos disponibles comercialmente es la gran variedad de mezclas, proporciones, tamaños de partículas, activación, etc. de tales materias primas, compuestas individualmente para las aplicaciones objetivo. Aunque se prefieren dichos agentes de soplado en relación con los riesgos para la salud y el medio ambiente, no se pueden alcanzar las densidades requeridas (las densidades más bajas alcanzables son superiores a  $200\text{ kg/m}^3$ ).

### Sumario de la invención

Sorprendentemente, los presentes inventores descubrieron que un material versátil y flexible para aislamiento térmico y acústico que comprende al menos una capa de un polímero expandido (mezcla) basado en al menos un elastómero y sin el uso de ADCA, que no muestra ninguno de los inconvenientes mencionados anteriormente. se puede lograr mediante la descomposición de una mezcla bien equilibrada de al menos dos agentes de soplado químicos, que comprende 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSH) y al menos un agente de soplado endotérmico.

Se divulga una mezcla polimérica según se establece en la reivindicación 1, un material flexible reticulado y expandido según se establece en la reivindicación 11, el uso del material según se establece en la reivindicación 14 y un proceso para fabricar el material según se establece en la reivindicación 15.

## ES 2 760 551 T3

Todas las cantidades relacionadas con el material reivindicado están relacionadas con la mezcla polimérica, que se define como la mezcla de todas las materias primas antes de la expansión y la reticulación, lo que significa que la mezcla polimérica comprende todas las materias primas utilizadas para la fabricación del polímero expandido (mezcla). En contraste, el polímero expandido (mezcla) particularmente ya no comprende el agente de soplado, ya que se descompone para dar como resultado la expansión.

Este material se puede obtener por extrusión continua, reticulación y expansión hasta una densidad del producto final de  $\leq 70 \text{ kg/m}^3$ , preferentemente  $\leq 60 \text{ kg/m}^3$ , especialmente preferido  $\leq 55 \text{ kg/m}^3$  según DIN EN ISO 845. Densidades de  $\leq 60 \text{ kg/m}^3$  o incluso  $\leq 55 \text{ kg/m}^3$  se prefieren ya que conducen a un material que tiene una conductividad térmica más baja y costos más bajos debido a un menor consumo de material.

El objeto de la presente invención es una mezcla polimérica, que comprende  $\leq 40,0 \%$  en peso, preferentemente  $\leq 33,3 \%$  en peso, pero  $\geq 10,0 \%$  en peso, preferentemente  $\geq 12,5 \%$  en peso de al menos un elastómero o termoplástico/mezcla de elastómeros, de los cuales al menos el 25 % en peso son al menos un polímero reticulable de azufre y/o óxido de metal y del 5 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso de una mezcla de agente de soplado que comprende 70 a 95 % en peso de 4, 4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y 5 a 30 % en peso de al menos un agente de soplado endotérmico, en donde la 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y el al menos un agente de soplado endotérmico suman hasta el 100 %.

En una realización, el polímero reticulable se reticula y la mezcla se expande a material flexible por descomposición de los agentes de soplado mencionados anteriormente.

Todas las cantidades dentro de dicha mezcla polimérica se refieren a un total de 100 phr de contenido de polímero. La cantidad total siempre comprende también los 100 phr de polímero mencionados anteriormente. Las cantidades totales de todos los ingredientes suman al menos 250 phr, preferentemente al menos 300 phr, pero menos de 1000 phr, preferentemente menos de 800 phr. Dichas cantidades incluyen la cantidad de agente de soplado químico, ya que la mezcla polimérica describe el estado del material antes de la reticulación y expansión. En otras palabras, el contenido de polímero relacionado con la cantidad total de todos los ingredientes es  $\leq 40,0 \%$  en peso, preferentemente  $\leq 33,3 \%$  en peso, pero  $\geq 10,0 \%$  en peso, preferentemente  $\geq 12,5 \%$  en peso. Los porcentajes dados se redondean al primer decimal.

Las 100 phr del contenido de polímero comprenden al menos un polímero reticulable de azufre y/u óxido metálico y al menos un elastómero o una mezcla termoplástica/elastómera. Al menos 25 phr (igual a 25 % en peso) de dicho contenido de polímero necesita ser azufre y/u óxido metálico reticulable. De acuerdo con la presente invención, los plastificantes poliméricos y los retardantes de llama poliméricos no son parte del contenido de polímero mencionado anteriormente.

Se prefieren especialmente las mezclas que comprenden al menos 80 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR) y/o policloropreno (CR) y/o caucho de etileno propileno dieno (EPDM) y/o caucho de butilo (IIR, incluyendo caucho de butilo clorado y bromado) y/o butadieno caucho (BR) y/o caucho de estireno butadieno (SBR) y/o cloruro de polivinilo (PVC, incluidos sus copolímeros y terpolímeros) y/o polietileno (PE, incluidos sus copolímeros y terpolímeros) y/o polietileno clorado (CPE/CM). La elección y la proporción de los polímeros mencionados dependen de las aplicaciones de destino.

Además, el contenido de polímero del material reivindicado puede comprender todo tipo de elastómeros, termoplásticos o elastómeros termoplásticos, como, entre otros, ACM/AEM (elastómeros arílicos), AU/EU (poliuretanos), (G) (E) CO (elastómeros de epiclorhidrina, EPM (caucho de etileno propileno), EVA/EVM (copolímeros de etileno y acetato de vinilo), SBR (caucho de estireno butadieno), HNBR (caucho de nitrilo butadieno hidrogenado), FKM/F (E) PM (fluoroelastómeros), GPO (óxido de propileno) cauchos, IR (caucho de isopreno), (V) MQ (caucho de silicona), NR (caucho natural), T (caucho de polisulfuro), PP (polipropileno), PET (tereftalato de polietileno), tereftalato de polibutileno PBT, PC (policarbonato), PS (poliestireno), PA (poliamida), PU (poliuretano), PTFE (politetrafluoroetileno), PMMA (metacrilato de polimetilo).

La mezcla de al menos dos agentes de soplado químicos comprende 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSh) y al menos un agente de soplado endotérmico. El agente de soplado endotérmico es preferentemente un carbonato o hidrogenocarbonato, especialmente preferido es el bicarbonato de sodio. La descomposición del carbonato o hidrogenocarbonato se puede llevar a cabo mediante la adición de sustancias ácidas, las preferidas son fosfato ácido de calcio, fosfato de aluminio y sodio y ácido cítrico. Todos los agentes de soplado están presentes en forma de polvo.

El OBSh puede tener un tamaño medio de partícula de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 12  $\mu\text{m}$ , especialmente preferido de 2 a 8  $\mu\text{m}$ . El al menos un agente de soplado endotérmico puede tener un tamaño medio de partícula de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 12  $\mu\text{m}$ , especialmente preferido de 2 a 8  $\mu\text{m}$ . El tamaño de partícula se determina por análisis de tamaño de partícula por difracción láser de acuerdo con la norma ISO 13320: 2009. Dichos tamaños de partículas conducen al mejor equilibrio entre, por un lado, el tiempo de procesamiento y la temperatura y, por otro lado, el tamaño de la celda de la espuma, ya que el tamaño de la celda de la espuma tiene un impacto directo en la conductividad térmica del material. (celdas más pequeñas significa menor conductividad térmica, en otras palabras,

mejores propiedades de aislamiento). Los tamaños de partícula preferidos y especialmente preferidos no mejoran (significa disminución) el tamaño de celda del material, pero reducen el tiempo de procesamiento debido a una descomposición más rápida.

5 Para evitar la aglomeración de las partículas y mejorar la capacidad de dispersión en el polímero, las partículas pueden recubrirse, por ejemplo, utilizando ácidos grasos como el ácido esteárico o sales metálicas de ácidos grasos como el estearato de calcio; o pueden modificarse en la superficie, por ejemplo, silanizado. Tal capacidad de dispersión mejorada da como resultado ciclos de mezcla disminuidos y menos defectos dentro del material expandido.

10 Según la suposición de que dicha mezcla de agente de soplado en sí misma suma hasta el 100 %, comprende del 70 al 95 % en peso de OBSH y del 5 al 30 % en peso de al menos un agente de soplado endotérmico. Cantidades más bajas de OBSH en relación con el agente de soplado endotérmico conducen a densidades de producto más altas, estructura celular abierta, peores propiedades de WVT (transmisión de vapor de agua) y mayor contracción.

15 Cantidades más altas de OBSH conducen nuevamente a una estructura celular abierta, peores propiedades de WVT y adicionalmente alta rigidez, lo que significa peor flexibilidad y flexibilidad, lo que da como resultado problemas durante la instalación y la unión.

20 La mezcla polimérica comprende además un sistema de reticulación seleccionado de un sistema de reticulación de azufre y/o óxido de metal debido a la fácil procesabilidad y al mejor equilibrio entre las propiedades mecánicas y los costes.

25 La mezcla polimérica puede comprender además al menos 60 phr, preferentemente al menos 100 phr de al menos una carga inorgánica (incluyendo negro de humo). La carga inorgánica puede ser un compuesto de aluminio, tal como silicatos de aluminio, óxidos, hidróxidos, por ejemplo, ATH (hidróxido de aluminio), y/o un compuesto a base de silicio, como silicatos, cuarzo, zeolitas o minerales a base de acuerdo con esto, por ejemplo, yeso, arcilla, huntita, hidromagnesita, perlita, vermiculita, tiza, pizarra, grafito, talco/mica y/o cualquier tipo de negro de humo o pigmento, o cualquier mezcla de los mismos. Se prefieren los rellenos inorgánicos que enfrían el fuego al liberar agua o diluir o inhibir el suministro de oxígeno de la llama mediante la liberación de dióxido de carbono, monóxido de carbono, etc.

30 a temperaturas superiores a 180 ° C. Se prefieren especialmente hidróxido de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio, huntita e hidromagnesita debido al alto nivel de liberación de agua.

35 La mezcla polimérica puede comprender al menos 15 phr, preferentemente al menos 20 phr, especialmente preferido al menos 25 phr, relacionado con el contenido de polímero, de al menos un plastificante. El tipo de plastificante depende del polímero elegido, por ejemplo, parafina, plastificantes clorados, plastificantes de fosfato (por ejemplo, Difenilcresilfosfato (DPK)), plastificantes adipados, plastificantes poliméricos, plastificantes de ftalato. Se prefieren plastificantes clorados, plastificantes de fosfato y parafinas, por lo que las parafinas se usan principalmente para polímeros no polares como EPDM, ya que tales polímeros no aceptan plastificantes de mayor polaridad.

40 La mezcla polimérica puede comprender además al menos un retardante de llama, por ejemplo, compuestos organohalogenados (bromados y/o clorados), por ejemplo, 2,3,4,5,6-pentabromo-1-(2,3,4,5,6-pentabromofenoxi)benzeno (Deca-BDE), 2,2',6,6'-tetrabromo-4,4'-isopropilidendifenol (TBBPA), 1,2,3,4,7,8,9,10,13,13,14,14-dodecacloro-1,4,4a, 5,6,6a, 7,10,10a, 11,12,12a-dodecahidro-1,4,7,10-dimetanodibenzo [a, e]cicloocteno (Dechlorano plus), polímeros epoxídicos bromados y/o compuestos de (organo) fósforo, por ejemplo, fósforo rojo, dietilfosfinato de aluminio, pentaeritritol espirobis (metilfosfonato), fosfato de tricresilo (TCP) y/o compuestos de nitrógeno, por ejemplo, cianurato de melamina, sales de melamina, borato de melamina y/o combinaciones de los enfoques antes mencionados dentro de un compuesto, por ejemplo, polifosfato de amonio (APP), polifosfato de melamina, fosfato de Tris(1,3-dicloroisopropil).

50 La mezcla polimérica puede comprender al menos un sinergista para plastificantes, polímeros y retardantes de llama que contienen halógeno, por ejemplo, trióxido de antimonio, estannato de cinc, hidroxianato de cinc, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, borato de cinc. Se prefieren los materiales basados en antimonio (Sb) y/o cinc (Zn), se prefieren especialmente el trióxido de antimonio y/o el estannato de cinc.

55 La mezcla polimérica puede comprender al menos un agente de soplado químico adicional (por ejemplo, liberación de dióxido de carbono, nitrógeno u oxígeno) elegido entre las clases de agentes de soplado orgánicos y/o agentes de soplado inorgánicos.

60 La mezcla polimérica además puede comprender un sistema estabilizador de calor y/o reversión. Los estabilizadores se pueden elegir entre las clases de negros de humo, óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de hierro) e hidróxidos (por ejemplo, hidróxido de magnesio), complejos orgánicos metálicos, captadores de radicales (por ejemplo, derivados de tocoferol), silicatos complejos (por ejemplo, perlita, vermiculita) y combinaciones. en esto.

65 La mezcla polimérica puede comprender además ingredientes como biocidas, estabilizadores (por ejemplo, frente a UV, ozono, reversión, etc.), colores, etc., de cualquier tipo en cualquier proporción, incluidos aditivos para mejorar su

fabricación, aplicación y rendimiento, tales como inhibidores, retardadores, aceleradores, etc. La presente mezcla polimérica puede comprender adicionalmente aditivos para aditivos formadores de carbón y/o intumescentes, como el grafito expansivo, para fines de protección general y/o para cerrar y proteger, por ejemplo penetraciones en paredes y mamparos. Además, la presente mezcla polimérica puede comprender sustancias que conducen a un efecto de autoceramificación en caso de incendio, como compuestos que contienen silicio y/o promotores de adhesión interna para garantizar propiedades autoadhesivas en aplicaciones de coextrusión y colaminación, tales como ésteres de silicato, silanos funcionales, polioles, etc.

Todos los ingredientes antes mencionados muestran una fácil mezcla y buena dispersión en una amplia gama de dosis.

La mezcla polimérica se puede mezclar por métodos estándar generalizados en la industria del caucho, por ejemplo, en un mezclador interno (Banbury®), extrusora de uno o dos tornillos o en un molino, se prefieren los mezcladores internos. La conformación puede realizarse en extrusoras, prensas, calandrias, etc. Se prefieren las extrusoras debido a las posibilidades de vulcanizar y expandir el material continuamente dentro de un horno de aire caliente, horno de microondas, baño de sal, etc. Se prefieren los hornos de aire caliente y microondas., porque, entre otras cosas, no son necesarios pasos de limpieza adicionales.

Una ventaja importante del material reivindicado es la viabilidad de lograr FEF de baja densidad con excelentes propiedades técnicas sin el uso de ADCA, mientras que el uso exclusivo de OBSH o agentes de soplado químicos endotérmicos o incluso la proporción incorrecta de tales agentes de soplado tiene varias desventajas mencionadas anteriormente. Además, tales densidades tampoco se pueden lograr con una mayor cantidad de ADCA, al menos no con propiedades técnicas comparables.

Es una ventaja adicional que dicho material se fabrique (expandido y vulcanizado) a temperaturas de procesamiento más bajas debido a las temperaturas de descomposición más bajas de OBSH y agentes de soplado endotérmicos, por lo que el riesgo de reversión se reduce significativamente. Las altas temperaturas de procesamiento requeridas para ADCA pueden conducir a un sobrecalentamiento dentro de la espuma, por lo que la decoloración y la degradación pueden ocurrir fácilmente.

Es una ventaja destacada del material reivindicado que los compuestos usados son de baja viscosidad y, por lo tanto, pueden procesarse fácilmente (menos cizallamiento, quemaduras, etc.), sin embargo, dan como resultado densidades bajas y espumas mecánicamente estables iguales o mejores que los materiales espumados ADCA. Si los materiales de baja viscosidad se fabrican con ADCA, el rendimiento mecánico es peor y las densidades son más altas. Se prefieren densidades más bajas ya que se reduce la acumulación de calor durante la extrusión, por lo tanto, la velocidad de extrusión se puede aumentar para que se puedan reducir los tiempos de procesamiento.

Una ventaja sorprendente del material reivindicado es la menor cantidad de aceleradores necesarios para reticular el material en comparación con el uso de ADCA, además, las temperaturas de procesamiento son más bajas y los tiempos de procesamiento son iguales o incluso más cortos.

Una ventaja adicional del material reivindicado es la excelente rigidez y la flexibilidad simultánea, la capacidad de corte y la capacidad de unión que conducen a una aplicación rápida y fácil durante la instalación.

Otra ventaja del material reivindicado es el alto grado de células cerradas, determinado por una absorción de agua al vacío de <5,0 %, preferentemente <2,5 % de acuerdo con la norma ASTM D 1056.

Es una ventaja adicional que el material reivindicado proporcione valores altos de transmisión de vapor de agua (WVT) de  $\geq 3.000$ , preferentemente  $\geq 5.000$  de acuerdo con la norma EN 13469/EN 12086 (dependiendo también de otras materias primas dentro de la mezcla). El uso de la mezcla de agente de soplado no tiene un impacto negativo en el valor de WVT en comparación con el ADCA utilizado. Por lo tanto, el material se puede usar para aislamiento a baja temperatura (<0 ° C), porque el objeto a aislar está bien protegido contra la corrosión bajo aislamiento (UIC) a través de la condensación de humedad.

Otra ventaja del material reivindicado es su versatilidad con respecto al equipo de producción. Se puede producir económicamente un proceso continuo, por ejemplo, por extrusión o coextrusión. El material también puede ser laminado, moldeado, comoldeado, sobremoldeado, soldado, etc. directamente como sistema mono o multicapa y, por lo tanto, puede aplicarse en conformación sin restricciones sobre varias superficies en automoción, transporte, aeronáutica, construcción y construcción, marina y offshore, ingeniería de muebles, maquinaria y muchas otras industrias, incluso por termoformado u otros métodos de conformación. El material reivindicado puede fabricarse particularmente en forma de tubos y láminas en un proceso continuo en varios espesores de pared y diámetros internos; Los más adecuados son espesores de pared entre 3 y 50 mm.

65

**Ejemplos**

- En los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos, se utiliza un proceso de fabricación de cuatro pasos: en primer lugar, mezclar los componentes de la mezcla polimérica (sin agentes de soplado y sistema de reticulación), luego agregar el sistema de reticulación y la mezcla de agente de soplado en una segunda etapa de mezcla., posteriormente extrusión (conformación) y finalmente expansión y reticulación. En lugar de dos pasos de mezcla, el material también se puede enfriar en el mezclador o en un molino y el sistema de reticulación y la mezcla de agente de soplado se pueden agregar dentro del primer paso de mezcla.
- 10 La extrusión se realizó en una extrusora de vacío de un solo tornillo alimentada con tiras que proporciona láminas y tubos sin expandir. Estos se reticularon y expandieron simultáneamente en una cascada de horno de aire caliente de cinco hornos a láminas de 25 mm de espesor de pared y tubos de 25 mm de espesor de pared y 22 mm de diámetro interior. La Tabla 1 enumera las materias primas utilizadas para la mezcla polimérica. La Tabla 2 proporciona una visión general sobre la composición de algunas mezclas poliméricas ejemplares y la Tabla 3 comprende algunas propiedades técnicas del material espumado y reticulado.
- 15

*Tabla 1: Materias primas*

Nombre químico	Nombre comercial	Proveedor
Caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR)	Europrene® N 2860	Polimeri Europa, Italia
Caucho de etileno propileno dieno (EPDM)	KEP650	Kumho Polychem, Corea
Etileno acetato de vinilo (EVA)	Levapren® 400	Arlanxeo, Alemania
Polietileno clorado (CPE)	Elaslen® 401AY	Showa Denko, Japón
Difenilcresilfosfato (DPK)	Disflamoll® DPK	Lanxess, Alemania
Aceite de parafina (PO)	Sunpar® 2280	Sunoco Europe, Dinamarca
Negro de carbón (CB)	Corax® N550	Evonik Industries, Alemania
Hidróxido de aluminio (ATH)	AluMill® F280	Europe Minerals, Países Bajos
Huntita/mezcla de hidromagnesita (HH)	Securoc® C10	Ankerport, Países Bajos
Trióxido de antimonio (ATX)	Triox®	Produits Chimiques de Lucette, Francia
Azodicarbonamida (ADC)	Unicell® D 300 K	Tramaco, Alemania
Éter de decabromodifenilo (Deca-BDE)	Saytex® 102 E	Albemarle, Francia
4,4'-Oxibis(bencenosulfonilhidrazida) (OBSh)	Tracel® OBSh 160 NER	Tramaco, Alemania
Bicarbonato de sodio (SB)	Bicar®	Solvay®, Francia

*Tabla 2: Formación de mezclas poliméricas de ejemplo*

	1*	2*	3*	4*	5	6	7
Caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR)	85,0	85,0	85,0	---	85,0	85,0	---
Caucho de etileno propileno dieno (EPDM)	---	---	---	80,0	---	---	80,0
Etileno acetato de vinilo (EVA)	15,0	15,0	15,0	---	15,0	15,0	---
Polietileno clorado (CPE)	---	---	---	20,0	---	---	20,0
Difenilcresilfosfato (DPK)	75,0	75,0	75,0	---	75,0	75,0	---
Aceite de parafina (PO)	---	---	---	45,0	---	---	45,0
Negro de carbón (CB)	10,0	10,0	10,0	15,0	10,0	10,0	15,0
Hidróxido de aluminio (ATH)	200,0	200,0	200,0	150,0	200,0	200,0	150,0
Huntita/mezcla de hidromagnesita (HH)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
Trióxido de antimonio (ATX)	---	---	---	10,0	---	---	10,0
Azodicarbonamida (ADC)	60,0	---	---	55,0	---	---	---
Éter de decabromodifenilo (Deca-BDE)	---	---	---	70,0	---	---	70,0
4,4'-Oxibis (bencenosulfonilhidrazida) (OBSh)	---	130,0	80,0	---	110,0	95,0	90,0
Bicarbonato de sodio (SB)	---	---	50,0	---	20,0	35,0	30,0
Aditivos, agentes de reticulación, etc. (AD)	30,0	30,0	30,0	25,0	25,0	25,0	20,0
	Σ	525,0	595,0	595,0	520,0	590,0	580,0
* ejemplos comparativos							

## ES 2 760 551 T3

La Tabla 3 presenta la densidad (según la norma DIN EN ISO 845), conductividad térmica a 0 °C (según la norma DIN EN ISO 8497/DIN EN 12667), absorción de vapor de agua (según la norma ASTM D 1056) y transmisión de vapor de agua (WVT, según la norma EN 13469/EN 12086) de los ejemplos comparativos 1 a 4 y los ejemplos innovadores 5 a 7.

5 Muestra claramente que el equilibrio correcto entre OBSH y el agente de soplado endotérmico (por ejemplo, bicarbonato de sodio) puede mejorar significativamente las propiedades técnicas de la espuma resultante, mientras que el uso exclusivo de OBSH o una mayor proporción de agente de soplado endotérmico tiene el efecto contrario, especialmente con respecto a WVT.

10 Además de las propiedades técnicas enumeradas, también se pudo observar un aumento en la deflexión por compresión (según ASTM D 1056) para los ejemplos innovadores 5 a 7, aunque tales muestras tienen las densidades más bajas.

15

*Tabla 3: Propiedades técnicas*

Material	Densidad	Conductividad térmica	Absorción de vapor de agua	WVT
	[kg/m <sup>3</sup> ]	[W/(m * K)] a 0 °C	[%]	
1*	62	0,0385	2,8	3200
2*	60	0,0392	7,0	800
3*	68	0,0412	6,2	400
4*	60	0,0390	2,2	4600
5	49	0,0349	1,7	6200
6	53	0,0362	2,2	5400
7	53	0,0355	1,3	7300



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una mezcla polimérica, que comprende, relacionada con la cantidad total de todos los ingredientes:
- a.  $\leq 40,0$  % en peso, preferentemente  $\leq 33,3$  % en peso, pero  $\geq 10,0$  % en peso, preferentemente  $\geq 12,5$  % en peso de al menos un elastómero o una mezcla termoplástica/elastómera, de los cuales al menos 25 % en peso son al menos un polímero reticulable de azufre y/u óxido metálico;
- 10 b. de 5 a 40 % en peso, preferentemente de 10 a 30 % en peso de una mezcla de agente de soplado que comprende de 70 a 95 % en peso de 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y de 5 a 30 % en peso de al menos un agente de soplado endotérmico, donde la 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y el al menos un agente de soplado endotérmico suman hasta el 100 %; y
- c. un sistema de reticulación de azufre y/o óxido metálico.
- 15 2. La mezcla polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, donde la mezcla de elastómero o termoplástico/elastómero comprende al menos 80 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno y/o policloropreno y/o caucho de etileno propileno dieno y/o caucho de butilo, incluyendo caucho de butilo clorado y bromado y/o caucho de butadieno y/o caucho de butadieno de estireno y/o cloruro de polivinilo, incluidos sus co- y terpolímeros y/o polietileno, incluidos sus co- y terpolímeros y/o polietileno clorado.
- 20 3. La mezcla polimérica según las reivindicaciones 1 o 2, donde el agente de soplado endotérmico de la mezcla de agentes de soplado es un carbonato o hidrogenocarbonato, preferentemente bicarbonato de sodio.
- 25 4. La mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde tanto la 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) como el al menos un agente de soplado endotérmico tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 12  $\mu\text{m}$ , especialmente preferido de 2 a 8  $\mu\text{m}$  de acuerdo con la norma ISO 13320: 2009.
- 30 5. La mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y el al menos un agente de soplado endotérmico están recubiertos o modificados en su superficie.
6. La mezcla polimérica según la reivindicación 5, donde la 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y el al menos un agente de soplado endotérmico están recubiertos con ácidos grasos y/o sales metálicas de ácidos grasos y/o modificados superficialmente por silanización.
- 35 7. La mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende al menos 60 phr, preferentemente al menos 100 phr de al menos una carga inorgánica.
- 40 8. La mezcla polimérica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde al menos una carga inorgánica es de naturaleza de metal y/o medio metal calcógeno, preferentemente una carga inorgánica que libera agua y/o dióxido de carbono y/o monóxido de carbono a temperaturas superiores a 180 °C, especialmente preferidos son hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, huntita y/o hidromagnesita.
- 45 9. La mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende al menos un plastificante que está presente en la formulación en al menos 15 phr, preferentemente al menos 20 phr, especialmente preferido al menos 25 phr.
- 50 10. La mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende al menos un retardante de llama, preferentemente un compuesto organohalogenado (bromado y/o clorado) y/o (organo)fosforoso o cualquier mezcla de los mismos.
- 55 11. Un material flexible reticulado y expandido obtenible de la mezcla polimérica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que tiene una densidad de  $\leq 70$   $\text{kg/m}^3$ , preferentemente  $\leq 60$   $\text{kg/m}^3$ , especialmente preferido  $\leq 55$   $\text{kg/m}^3$  según la norma DIN EN ISO 845.
12. El material de acuerdo con la reivindicación 11, que tiene una estructura celular cerrada, determinada por una absorción de agua al vacío de  $<5,0$  %, preferentemente  $<2,5$  % de acuerdo con la norma ASTM D 1056.
- 60 13. El material de acuerdo con las reivindicaciones 11 y 12, que tiene un valor de transmisión de vapor de agua (WVT) de  $\geq 3.000$ , preferentemente  $\geq 5.000$  de acuerdo con EN 13469/EN 12086.
14. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 para aislamiento térmico y/o acústico.

15. Un proceso para fabricar el material según cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, que comprende mezclar los componentes poliméricos según la reivindicación 1 sin la mezcla de agente de soplado y el sistema de reticulación según la reivindicación 1, luego agregar dicho sistema de reticulación y mezcla de agente de soplado en una segunda paso de mezcla, posteriormente extrusión (conformación) y finalmente expansión y reticulación.
- 5