(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 895 134**

(51) Int. CI.:

C08J 9/00 (2006.01)
C08J 9/10 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.01.2019 E 19151649 (1)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.08.2021 EP 3680284**

(54) Título: **Material polimérico expandido muy resistente al fuego**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.02.2022

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

BEAUDRY, JON;
POLITO, DAVID y
PATEL, KARTIK

(74) Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

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

Material polimérico expandido muy resistente al fuego

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un material polimérico expandido muy resistente al fuego, un proceso de fabricar tal material, y el uso de tal material.

Los materiales aislantes poliméricos, expandidos comprenden principalmente dos grupos de materiales, es decir, espumas elastoméricas flexibles (FEF) y espumas de polietileno (PEF).

Las espumas elastoméricas flexibles (FEF) son materiales aislantes flexibles con una alta carga de relleno, lograda por un proceso de expansión química (espumación). Tales materiales se basan casi exclusivamente en una estrecha selección de bases de polímero. La mayoría de tales materiales expandidos se basan en NBR o NBR/PVC (por ejemplo, productos vendidos por el presente solicitante bajo los nombres comerciales NH/Armaflex®, AF/Armaflex®, K-Flex® ST, Kaiflex® KK) y EPDM (por ejemplo, productos vendidos por el presente solicitante bajo los nombres comerciales HT/Armaflex®, Aeroflex®). El EPDM expandido se usa principalmente para mayor aislamiento a la temperatura, por ejemplo, aplicaciones solares, mientras que NBR es la base de polímero más extendida para FEF estándar, tal como aplicaciones de calefacción y fontanería y ventilación y refrigeración.

Hay varias razones para el dominio de NBR: Es tolerante en mezcla con varios rellenos, polímeros, plastificantes, y aditivos. NBR se puede, por ejemplo, mezclar con PVC, que tiene un impacto positivo en el proceso de expansión al fundirse y por tanto permite la producción de materiales de baja densidad (< 50 kg/m^3) en un proceso de expansión química a pesar de las altas cargas de relleno. Además, tales materiales muestran buenas propiedades mecánicas, así como estabilidad física y química a costes muy económicos. Además, NBR y NBR/PVC se pueden mezclar con altos niveles de rellenos y retardantes de llama para lograr un alto nivel de resistencia a la llama.

El segundo grupo de materiales de aislamiento, llamados espumas de polietileno (PEF), está hecho por expansión física (espumación), usando agentes de soplado físicos. Tales materiales comprenden un nivel muy bajo de rellenos debido al hecho de que los rellenos producen una sobrenucleación y por tanto el colapso del material. Debido a las limitadas posibilidades de carga de tales materiales con rellenos, plastificantes, etc., las posibilidades de modificar sus propiedades son muy limitadas. Por tanto, la flexibilidad de las PEF en comparación con las FEF es peor, lo que produce desventajas, por ejemplo, debido a una cantidad significativamente mayor de cortes durante la instalación, que es un inconveniente en térmicos de tiempo y costes de instalación. Además, la adhesión de PE (polietileno) es en general difícil, lo que produce otra vez algunos inconvenientes en comparación con las FEF.

El grafito expansible ha atraído recientemente atención creciente como un material sostenible para impartir resistencia al fuego a materiales poliméricos (véanse, por ejemplo, las publicaciones de patente internacional WO 2017/083345, WO 2017/117013 y WO 2017/218547). Se describen otros rellenos para materiales poliméricos expandidos, por ejemplo, en *Polymer Degradation and Stability,* 96(8), páginas 1462-1469 (2011), y en las publicaciones de patente europea EP 1 883 664, EP 1 831 012 y EP 1 400 547. El documento EP 3 006 491 A1 se refiere a una espuma de aislamiento flexible de bajo humo.

Breve compendio de la invención

La presente invención se ha hecho en vista de los problemas del estado de la técnica. Por tanto, es un objeto de la presente invención proporcionar un material que genera poco humo, muy retardante de llama, versátil que se pueda modificar en una amplia gama usando rellenos, aditivos, plastificantes, etc. Un objetivo adicional es tener una conductividad térmica baja y un valor de transmisión de vapor de agua bajo, así como alta resistencia a la temperatura y fácil aplicabilidad. Además, el material debe tener buena resistencia frente a UV, envejecimiento, condiciones climáticas y sustancias químicas. Además, debe ser procesable usando métodos estándar de la industria del caucho.

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que este objetivo se puede alcanzar mediante un material polimérico expandido, que consiste en al menos 300 phr, pero menos de 1200 phr, de ingredientes en total en masa, el material polimérico expandido comprende caucho, grafito expansible, al menos uno de un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera, o una combinación de los mismos, en donde el al menos un componente de metal alcalinotérreo contiene más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio (algunas veces denominado en el presente documento como “al menos un componente de metal alcalinotérreo” para abreviar), y un componente que contiene sílice o silicato.

Breve descripción de las varias vistas de los dibujos

El compendio anterior, así como la siguiente descripción detallada de la invención, se entenderán mejor cuando se lea junto con los dibujos adjuntos. Para el fin de ilustrar la invención, se muestran en los dibujos formas de realización

que son actualmente preferidas. Sin embargo, se debe entender que la invención no está limitada a las organizaciones e instrumentalidades precisas mostradas. En los dibujos:

Las figuras 1A a 1E son fotografías de las espumas de los ejemplos (A) a (E) que se evaluaron con respecto a resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del fuego e integridad de residuo carbonoso, descritos posteriormente en la sección de ejemplos de la presente solicitud.

La figura 2 es una fotografía que ilustra la prueba del soplete de gas MAPP a una distancia de 10 cm a una temperatura de 2000 ºC, como se describe posteriormente en la sección de ejemplos de la presente solicitud.

Descripción detallada de la invención

Como se usa en el presente documento, las cantidades especificadas en la unidad “phr” se refieren a cantidades relativas a 100 partes en masa de caucho. El término “elastómero” se puede usar en lugar del término “caucho”. Los cauchos son predominantemente polímeros amorfos con una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Como se define por la IUPAC, el término “elastómero” se refiere a cualquier polímero que muestra elasticidad de tipo caucho. Los cauchos son típicamente polímeros que son entrecruzables por cualquier sistema entrecruzador conocido en el campo, en particular por sistemas entrecruzadores basados en azufre o sistemas entrecruzadores basados en peróxido. Los ejemplos específicos de cauchos incluyen caucho natural (NR), caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de butadieno (BR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), y caucho de silicona (MQ) o cualquier combinación de los mismos. Preferiblemente, la unidad “phr” es relativa a la cantidad total de caucho natural (NR), caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de butadieno (BR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), y caucho de silicona (MQ) en el material polimérico expandido.

Las fuentes comerciales para el caucho de acrilonitrilo butadieno incluyen LG Chemicals, Zeon Elastomers, Kumho Petroleum Chemicals, Nantex y Dynasol, mientras que el caucho de policloropreno se puede obtener, por ejemplo, de Dupont/DOW, Arlanxeo, Denka y Tosoh.

Grafito expansible

El grafito expansible también se puede denominar grafito en copos expansible, grafito en copos intumescente, o copo expansible; y, para los fines en el presente documento, estos términos se pueden usar de forma intercambiable. Se divulgan métodos de preparación del grafito expansible en el documento WO 2017/218547, en particular los párrafos [0081] a [0094] del mismo.

El término grafito expansible típicamente incluye grafito intercalado en el que se incluye un material intercalante entre las capas de grafito de cristal o partícula de grafito. Los ejemplos de materiales intercalantes incluyen halógenos, metales alcalinos, sulfatos, nitratos, varios ácidos orgánicos, cloruros de aluminio, cloruros férricos, otros haluros metálicos, sulfuros arsénicos, y sulfuros de talio. El grafito expansible preferiblemente incluye materiales intercalantes no halogenados. En ciertas formas de realización, el grafito expansible incluye intercalantes de sulfato, también denominado bisulfato de grafito. Como se sabe en la técnica, la intercalación de bisulfato se logra tratando grafito en copos natural altamente cristalino con una mezcla de ácido sulfúrico y otros agentes oxidantes que actúan para catalizar la intercalación de sulfato.

Los ejemplos comercialmente disponibles de grafito expansible incluyen Grafito Expansible HPMS (HP Materials Solutions, Inc., Woodland Hills, CA), Grafito Expansible Grados 1721 (Asbury Carbons, Asbury, NJ) y GrafGuard 180-60N, 200-100N, 210-140N, y 250-50N (NeoGraf Solutions, Lakewood, OH). Otros grados comerciales contemplados como útiles en la presente invención incluyen 1722, 3393, 3577, 3626, y 1722HT (Asbury Carbons, Asbury, NJ).

El grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un tamaño medio o promedio, expresado como el D_{50}, en el intervalo desde aproximadamente 30 µm hasta aproximadamente 1,5 mm, en otras formas de realización desde aproximadamente 50 µm hasta aproximadamente 1,0 mm, y en otras formas de realización desde aproximadamente 180 hasta aproximadamente 850 µm. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un tamaño medio o promedio de al menos 30 µm, en otras formas de realización al menos 44 µm, en otras formas de realización al menos 180 µm, y en otras formas de realización al menos 300 µm. En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un tamaño medio o promedio de como mucho 1,5 mm, en otras formas de realización como mucho 1,0 mm, en otras formas de realización como mucho 850 µm, en otras formas de realización como mucho 600 µm, en aun otras formas de realización como mucho 500 µm, y en todavía otras formas de realización como mucho 400 µm. El grafito expansible útil incluye Grafito grado #1721 (Asbury Carbons), que tiene un tamaño nominal de más de 300 µm.

En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un contenido de carbono en un intervalo desde aproximadamente el 70 % hasta aproximadamente el 99 %. En ciertas formas de

realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un contenido de carbono de al menos el 80 %, en otras formas de realización al menos el 85 %, en otras formas de realización al menos el 90 %, en aún otras formas de realización al menos el 95 %, en otras formas de realización al menos el 98 %, y en todavía otras formas de realización al menos el 99 % de carbono. En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un contenido de azufre en un intervalo desde aproximadamente el 0 % hasta aproximadamente el 8 %, en otras formas de realización desde aproximadamente el 0,01 % hasta aproximadamente el 8 %, en otras formas de realización desde aproximadamente el 2,6 % hasta aproximadamente el 5,0 %, y en otras formas de realización desde aproximadamente el 3,0 % hasta aproximadamente el 3,5 %. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un contenido de azufre de al menos el 0 %, en otras formas de realización al menos el 0,01 %, en otras formas de realización al menos el 2,6 %, en otras formas de realización al menos el 2,9 %, en otras formas de realización al menos el 3,2 %, y en otras formas de realización el 3,5 %. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un contenido de azufre de como mucho el 8 %, en otras formas de realización como mucho el 5 %, en otras formas de realización como mucho el 3,5 %.

En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene una relación de expansión (cc/g) en el intervalo de aproximadamente 10:1 hasta aproximadamente 500:1, en otras formas de realización al menos de 20:1 hasta aproximadamente 450:1, en otras formas de realización al menos de 30:1 hasta aproximadamente 400:1, en otras formas de realización desde aproximadamente 50:1 hasta aproximadamente 350:1. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene una relación de expansión (cc/g) de al menos 10:1, en otras formas de realización al menos 20:1, en otras formas de realización al menos 30:1, en otras formas de realización al menos 40:1, en otras formas de realización al menos 50:1, en otras formas de realización al menos 60:1, en otras formas de realización al menos 90:1, en otras formas de realización al menos 160:1, en otras formas de realización al menos 210:1, en otras formas de realización al menos 220:1, en otras formas de realización al menos 230:1, en otras formas de realización al menos 270:1, en otras formas de realización al menos 290:1, y en aun otras formas de realización al menos 300:1. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene una relación de expansión (cc/g) de como mucho 350:1, y en aun otras formas de realización como mucho 300:1.

En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un pH en el intervalo desde aproximadamente 1 a aproximadamente 10; en otras formas de realización desde aproximadamente 1 a aproximadamente 6; y en aún otras formas de realización desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 10. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un pH en el intervalo de aproximadamente 4 a aproximadamente 8. En una o más formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un pH de al menos 1, en otras formas de realización al menos 4, y en otras formas de realización al menos 5. En ciertas formas de realización, el grafito expansible se puede caracterizar como que tiene un pH de como mucho 10, en otras formas de realización como mucho 8, en otras formas de realización como mucho 6,5, en otras formas de realización como mucho 6, y en otras formas de realización como mucho 5.

El grafito expansible preferiblemente tiene una temperatura de activación en el intervalo de 180 ºC a 300 ºC, preferiblemente en el intervalo de 190 ºC a 260 ºC, más preferiblemente en el intervalo de 200 ºC a 220 ºC. La temperatura de activación se puede denominar de forma intercambiable como temperatura de inicio o temperatura de expansión y típicamente se refiere a la temperatura a la que empieza la expansión del grafito.

Rellenos inorgánicos

El material polimérico expandido de la presente invención contiene rellenos inorgánicos que incluyen al menos un componente de metal alcalinotérreo seleccionado de carbonatos de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalinotérreo, hidratos de cualquiera, y combinaciones de los mismos, en donde el al menos un componente de metal alcalinotérreo contiene más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio, así como un componente que contiene sílice o silicato. Se pueden incluir otros rellenos inorgánicos en el material polimérico expandido de la presente invención sin limitaciones.

El al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera no está particularmente limitado y se puede referir a cualquier compuesto o mezcla de compuestos que contienen al menos un ion de metal alcalinotérreo, al menos un ion hidrogenocarbonato o carbonato y al menos un grupo hidroxilo o molécula de agua. Sin embargo, se requiere que el al menos un componente de metal alcalinotérreo contenga más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio. Por tanto, en lo siguiente el término “al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera o una combinación de los mismos” se debe entender como que contiene más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio. Por tanto, los siguientes ejemplos se deben entender como que son según la presente invención si cumplen los requisitos de la reivindicación 1, es decir, que el al menos un componente de metal alcalinotérreo contenga más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio.

El al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera, o una combinación de los mismos, típicamente es capaz de liberar agua y dióxido de carbono a temperaturas variables. La liberación de agua típicamente se produce a temperaturas de 170 ºC a 270 ºC, preferiblemente de 200 a 250 ºC, más preferiblemente de 210 a 230 ºC (preferiblemente refiriéndose a la temperatura a la que la velocidad a la que el agua sale del material es la más alta, cuando se sube la temperatura a una velocidad de 10 ºC/min empezando de 100 ºC). La liberación de dióxido de carbono típicamente se produce a temperaturas de 280 ºC a 380 ºC, preferiblemente de 310 a 360 ºC, más preferiblemente de 320 a 340 ºC (preferiblemente refiriéndose a la temperatura a la que la velocidad a la que el dióxido de carbono sale del material es la más alta, cuando se sube la temperatura a una velocidad de 10 ºC/min empezando de 200 ºC).

A temperaturas de aproximadamente 560 ºC el al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera, o una combinación de los mismos, típicamente es capaz de formar un material estable, de tipo cemento que dificulta la descomposición adicional del material polimérico subyacente e inhibe la propagación del fuego por gotitas en llamas de material polimérico.

El al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera preferiblemente incluye al menos un carbonato y un hidrato o hidróxido. Se debe entender que el carbonato puede estar presente en el mismo compuesto o diferente que el hidrato o hidróxido. Además, se debe entender que el hidrato puede ser un monohidrato o contener mas de un mol de agua por mol, tal como un dihidrato, un trihidrato, un tetrahidrato, un pentahidrato, hexahidrato, heptahidrato, octahidrato, nonahidrato, decahidrato, etc. También se debe entender que, cuando se hace referencia a un carbonato de un metal alcalinotérreo, esto no excluye la posibilidad de que el carbonato de metal alcalinotérreo pueda estar hidratado y/o contener uno o más grupos hidroxi.

El al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera preferiblemente contiene al menos un componente que puede liberar agua y CO_2 a temperaturas elevadas, o al menos un componente que puede liberar agua y al menos un componente que puede liberar CO_2 a temperaturas elevadas.

Más preferiblemente, el al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera comprende:

a) al menos un compuesto de metal alcalinotérreo que es tanto un carbonato como o bien un hidróxido o un hidrato,
b) al menos un carbonato de metal alcalinotérreo y al menos un hidróxido o hidrato de metal alcalinotérreo, o
c) cualquier combinación de los mismos.

En otras palabras, el al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera preferiblemente comprende un compuesto de metal alcalinotérreo que contiene tanto CO_3^{2-} como agua (o CO_3^{2-} e hidróxido). Un ejemplo de tal compuesto es hidromagnesita. Alternativamente, el al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera preferiblemente comprende un compuesto que es un compuesto de metal alcalinotérreo que contiene CO_3^{2-} (y opcionalmente agua y/o hidróxido) y un compuesto adicional que es un compuesto de metal alcalinotérreo que contiene agua (y opcionalmente CO_3^{2-} y/o hidróxido). Un ejemplo del mismo es una combinación de carbonato de magnesio con un sulfato de magnesio hidrato. El agua preferiblemente está presente en forma de agua cristalina.

Los ejemplos del al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera incluyen, pero no están limitados a:

carbonatos tal como carbonato de magnesio ($MgCO_3$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), carbonato de estroncio ($SrCO_3$) y carbonato de bario ($BaCO_3$);

hidróxidos tal como hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), hidróxido de estroncio ($Sr(OH)_2$), e hidróxido de bario ($Ba(OH)_2$);

cualquier mezcla de estos carbonatos e hidróxidos, así como cualquier hidrato de estos carbonatos y/o hidróxidos y/o mezclas de carbonatos e hidróxidos.

Los ejemplos específicos del al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera incluyen carbonato de magnesio hidratado tal como carbonato de magnesio monohidrato (CAS No. 13717-00-5), carbonato de magnesio dihidrato (CAS No. 5145-48-2), carbonato de magnesio trihidrato (CAS No. 14457-83-1), carbonato de magnesio pentahidrato (CAS No. 61042-72-6), o cualquier combinación de los mismos. Los di, tri, y pentahidratos naturales de los carbonatos de magnesio se conocen como barringtonita ($MgCO_3$*2 H_2O), nesquehonita ($MgCO_3$*3 H_2O), y lansfordita ($MgCO_3$*5 H_2O), respectivamente. Las formas mixtas de carbonato de magnesio e hidróxido de magnesio incluyen artinita ($MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3\ H_2O$), hidromagnesita ($4\ MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 4\ H_2O$), y dipingita ($4\ MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5\ H_2O$).

Los ejemplos específicos del al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera incluyen carbonato de calcio (CAS No. 471-34-1) e hidratos del mismo. Las formas de carbonato

de calcio naturales se conocen como aragonita, calcita, tiza y caliza. Los hidratos de carbonato de calcio naturales incluyen monohidrocalcita ($CaCO_3 \cdot H_2O$) e ikaita ($CaCO_3 \cdot 6\ H_2O$).

Las formas mixtas que contienen tanto calcio como magnesio incluyen carbonatos de calcio y magnesio tal como dolomita (que típicamente tiene la fórmula $CaMg(CO_3)_2$) y huntita (típicamente $Mg_3Ca(CO_3)_4$).

Los ejemplos preferidos del al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato de cualquiera incluyen mezclas de huntita e hidromagnesita, tal como están disponibles bajo los nombres comerciales Ultracarb (LK Minerals), C-TEC MC9 (RJ Marshall) o Securoc (Sibelco Specialty Minerals). Preferiblemente se usa Ultracarb en la presente invención.

También se pueden encontrar retardantes de llama basados en carbonato de magnesio básicos en *Polymer Engineering & Science,* 32(5), páginas 327-334 (1992), así como en *Fire and Materials,* 31(6), páginas 387-410 (2007).

Se puede usar cualquier mezcla del al menos un carbonato de metal alcalinotérreo, hidróxido de metal alcalinotérreo y/o un hidrato.

El componente que contiene sílice o silicato

El componente que contiene sílice o silicato no está particularmente limitado y se refiere a cualquier compuesto que contiene (o consiste en) sílice y/o un silicato. Se debe entender que el “componente que contiene sílice o silicato” puede contener uno o más compuestos que contienen sílice o uno o más compuestos que contienen silicato o cualquier combinación de los mismos. Se prefiere que el “componente que contiene sílice o silicato” esencialmente consista en sílice o silicatos o una combinación de los mismos. En particular, se prefiere que el “componente que contiene sílice o silicato” contenga del 25 al 100 % en peso de SiO_2, determinado por análisis elemental usando espectroscopia de absorción atómica (AAS). Otro método adecuado para el análisis elemental es la emisión de rayos X inducida por protones (PIXIE).

Se puede usar sílice, por ejemplo, en forma de cuarzo, tridimita, cristobalita, coesita, stishovita, moganita, calcedonia, sílice precipitada o sílice ahumada.

Los silicatos se pueden categorizar según su estructura como nesosilicatos (tal como olivino), sorosilicatos (tal como epidota y melilita), ciclosililcatos (tal como turmalina), inosilicatos (tal como piroxeno y anfibol), filosilicatos (tal como micas y arcillas), tectosilicatos (tal como cuarzo, feldespatos y zeolitas). Para uso en la presente invención, se prefieren filosilicatos (típicamente en estructura de tipo lámina) y tectosilicatos (típicamente estructura de tipo marco 3D). Los filosilicatos son más preferidos.

Los filosilicatos incluyen cualquier mineral enumerado en la clasificación de Nickel-Strunz como 09.E. Estos se seleccionan preferiblemente de serpentinas (tal como antigorita, crisotilo y lizardita), arcillas (tal como haloisita, caolinita, ilita, montmorillonita, vermiculita, talco, sepiolita, palygorskita y pirofilita), micas (tal como biotita, fuchsita, moscovita, flogopita, lepidolita, margarita y glauconita) y cloritos.

Los tectosilicatos incluyen cualquier mineral enumerado en la clasificación de Nickel-Strunz como 09.F, 09.G y 04.DA. Estos se seleccionan preferiblemente de feldespatos (incluyendo feldespatos alcalinos y feldespatos plagioclasas) (tal como microclina, ortoclasa, anortoclasa, sanidina, albita, oligoclasa, andesina, labradorita, bytownita y anortita), feldspatoides (tal como noseana, cancrinita, leucita, nefelina, sodalita, hauyna y lazurita), petalitas, escapolitas (tal como marialita y meionita), analcimas, y zeolitas (tal como natrolita, erionita, chabasita, heulandita, estilbita, escolecita y mordenita).

Los ejemplos preferidos específicos del componente que contiene sílice o silicato se seleccionan de sílice, cenizas volantes, feldespato, tierra de diatomeas, mica, vermiculita, arcilla, zeolita, talco, caolín, palygorskita, cheto, hectorita, montmorillonita, barasym, ripidolita, esmectita, ilita, nontronita, correnSita, saponita, sepiolita y beidellita.

Se debe entender que el componente que contiene sílice o silicato no está limitado a los ejemplos anteriores y además abarca cualquier compuesto obtenido a partir de tales minerales.

Más preferiblemente, el componente que contiene sílice o silicato comprende arcilla o consiste en arcilla. Arcilla en general se refiere a filosilicato de aluminio hidratado. Un grupo preferido de arcilla es arcilla caolín. Las arcillas caolín típicas incluyen los minerales caolinita, dickita, haloisita, y nacrita que son polimorfos de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Otros tipos de arcillas incluyen arcillas esmectitas, arcillas ilitas y arcillas cloritas.

En la presente invención, la presencia del componente que contiene sílice o silicato, tal como arcilla, es beneficiosa ya que proporciona sílice para el proceso de carbonización y es resistente al fuego ella misma. Por tanto, se puede usar cualquier tipo o combinación de tipos del componente que contiene sílice o silicato, tal como arcilla, y produce interacción beneficiosa entre el componente que contiene sílice o silicato y el al menos un componente de metal alcalinotérreo.

Preferiblemente, el componente que contiene sílice o silicato contiene al menos el 50 % en peso de arcilla caolín, más preferiblemente el 70 % en peso de arcilla caolín, incluso más preferiblemente el 90 % en peso de arcilla caolín, basado en el peso total de arcilla.

Caucho

Como se ha mencionado anteriormente, el caucho se puede seleccionar de una amplia gama de cauchos que conoce el experto en la materia. Preferiblemente, el 80 % en peso, más preferiblemente el 90 % en peso o incluso el 100 % en peso del componente de caucho consiste en caucho natural (NR), caucho de acrilonitrilo butadieno (NRB), caucho de cloropreno (CR), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de butadieno (BR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), y caucho de silicona (MQ) o cualquier combinación de los mismos. Más preferiblemente, el 80 % en peso, más preferiblemente el 90 % en peso o incluso el 100 % en peso del componente de caucho consiste en caucho de acrilonitrilo butadieno (NRB) y/o caucho de cloropreno (CR).

Con el fin de lograr los efectos de la presente invención, se prefiere que el material polimérico expandido comprenda caucho de acrilonitrilo butadieno y/o caucho de policloropreno. Más preferiblemente, las 100 phr de caucho comprenden de 10 a 95 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno, de 0 a 60 phr de caucho de policloropreno y de 0 a 90 phr de otros cauchos. Incluso más preferiblemente, las 100 phr de caucho comprenden de 30 a 80 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno, de 20 a 50 phr de caucho de policloropreno y de 0 a 25 phr de otros cauchos. Incluso más preferiblemente, las 100 phr de caucho comprenden de 60 a 70 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno, de 30 a 40 phr de caucho de policloropreno y de 0 a 10 phr de otros cauchos. Los otros cauchos se seleccionan preferiblemente de caucho natural (NR), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de butadieno (BR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), y caucho de silicona (MQ) o cualquier combinación de los mismos.

Polímeros diferentes de caucho

El material polimérico expandido de la presente invención puede contener además polímeros diferentes de caucho. Los polímeros diferentes de caucho se pueden, por ejemplo, seleccionar de resinas epoxi, resinas acrílicas, resinas de uretano, resinas de silicona, polisiloxanos, resinas de ésteres de cianato, resinas de fenol, resinas de bismaleimida, resinas de policarbonato, resinas de poliolefina, resinas de olefina-maleimida, resinas de olefinas cíclicas, resinas de poliéster, resinas de polisulfona, resinas de poliéter sulfona, resinas de sulfuro de polifenileno, resinas de poliéter, resinas de polioxietileno bencil polifenileno, resinas de éter de polietileno, resinas de poliéter éter cetona, resinas de poliéter cetona cetona, resinas de poliéter imida, resinas de poliamida, resinas de poliimida, resinas de poliimida amida, resinas de poliarilato, resinas de polivinil acetal, resinas de cloruro de polivinilo, resinas de poliestireno, resinas de flúor o cualquier combinación de dos o más de las mismas.

Como la resina de poliolefina, por ejemplo, se puede usar, polietileno (PE), polietileno clorado (CPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de densidad mediana (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de muy baja densidad (VLDPE), polietileno de peso molecular ultraalto (UHMWPE), polipropileno (PP), poli (4-metil-1-penteno). En la preparación de poliolefinas, típicamente se usan como monómeros uno o más seleccionados de etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-octadeceno.

La resina de olefina cíclica, por ejemplo, puede ser un polímero de apertura de anillo de un monómero que tiene una estructura de norborneno, con los monómeros que tienen un polímero de adición de estructura de norborneno, un polímero de adición de un monómero con otros monómeros que tienen una estructura de norborneno, así como hidruros de estos polímeros de anillo abierto o polímeros de adición.

Los ejemplos de la resina de poliamida incluyen poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46, poliamidas 4T, poliamida 6T, poliamida 6I, poliamida 9T, poliamida 10T y poliamida M5T.

Los ejemplos de poliésteres incluyen tereftalato de polietileno (PET), tereftalato de politrimetileno (PTT), tereftalato de polibutileno (PBT) y naftalato de polietileno (PEN), naftalato de polibutileno (PBN).

Los ejemplos de la resina epoxi incluyen resina epoxi de tipo bisfenol A, resina epoxi de tipo bisfenol F, resina epoxi de tipo bisfenol S, resinas epoxi alifáticas lineales, resinas epoxi alicíclicas, resina epoxi de tipo fenol novolac, resinas epoxi de tipo cresol novolac, polibutadieno epoxidizado, resinas epoxi de éster de glicidilo, resinas epoxi de tipo glicidilamina, resina epoxi de tipo salicilaldehído y resinas epoxi de tipo bifenilo.

Por ejemplo, el material polimérico expandido puede comprender además cloruro de polivinilo en una cantidad de 5 a 120 phr, preferiblemente de 10 a 100 phr, más preferiblemente de 20 a 80 phr, incluso más preferiblemente de 25 a 70 phr, todavía más preferiblemente de 30 a 55 phr, todavía más preferiblemente de 30 a 50 phr, todavía más preferiblemente de 35 a 45 phr.

El material polimérico expandido también puede comprender polietileno clorado en una cantidad de 5 a 120 phr, preferiblemente de 5 a 100 phr, más preferiblemente de 10 a 80 phr, incluso más preferiblemente de 10 a 60 phr, todavía más preferiblemente de 15 a 50 phr, todavía más preferiblemente de 15 a 40 phr, todavía más preferiblemente de 20 a 30 phr. El polietileno clorado preferiblemente muestra un grado de cloración del 34 % al 44 % en peso.

Preferiblemente, la cantidad total de polímeros diferentes de caucho es de 5 a 240 phr, preferiblemente de 10 a 200 phr, más preferiblemente de 20 a 160 phr, incluso más preferiblemente de 25 a 120 phr, todavía más preferiblemente de 30 a 105 phr, todavía más preferiblemente de 40 a 90 phr, todavía más preferiblemente de 55 a 75 phr.

Otros componentes

El material polimérico expandido puede además comprender uno o más plastificantes en una cantidad total de 5 a 100 phr, preferiblemente de 5 a 80 phr, más preferiblemente de 10 a 60 phr, incluso más preferiblemente de 15 a 30 phr, todavía más preferiblemente de 15 a 25 phr. Los plastificantes deben tener un impacto positivo en el retraso del fuego. Por tanto, los plastificantes preferidos son plastificantes de fosfato o plastificantes que contienen halógeno o cualquier mezcla de los mismos. Los plastificantes que contienen halógeno son preferiblemente parafinas cloradas y/o glicerinas sustituidas con ácidos grasos cloradas y/o alfa-olefinas cloradas (especialmente preferidos son los plastificantes clorados de cadena larga de C > 17) que tienen un contenido de cloro de al menos el 20 % en peso, preferiblemente al menos el 40 % en peso, especialmente preferido al menos el 60 % en peso según DIN 53474. Tales materiales altamente clorados, de cadena larga tienen el mayor impacto retardante al fuego y no son – al contrario que los plastificantes clorados de cadena corta o mediana – persistentes, bioacumulativos o tóxicos. Además, tales plastificantes tienen menor impacto negativo sobre el desarrollo de humo en comparación con los retardantes de llama bromados. Los plastificantes de fosfato pueden ser ésteres de ácido fosfórico alifáticos, cloroalifáticos o aromáticos o cualquier combinación de los mismos. Los ésteres de ácido fosfóricos preferidos son de alto contenido en fósforo y bajo desarrollo de humo, son especialmente preferidos fosfato de difenil 2-etilhexilo (DPO), fosfato de octil difenilo (Santicizer 141), fosfato de isodecil difenilo (Santicizeer 148) y/o fosfato de tributoxi etilo (TBEP) debido a su emisión marginal de humo, baja viscosidad y baja resistencia a la temperatura. Las fuentes comerciales de fosfato de tributoxi etilo incluyen SMC Special Materials Company, HB Chemical y Cameo Chemicals.

El material reivindicado puede comprender al menos un sinérgico para los retardantes de llama halogenados y/o plastificantes/polímeros que contienen halógeno, por ejemplo, trióxido de antimonio, estanato de cinc, hidroxiestanato de cinc, 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano, oxicloruro de bismuto, etc. Son preferidos materiales basados en bismuto (Bi) y/o cinc (Zn), especialmente preferidos son estanato de cinc y oxicloruro de bismuto. Un sinérgico aumenta la eficacia de los retardantes de llama en la reacción al fuego en términos de supresión de humo y/o liberación de calor. Dependiendo del grado de la retardancia al fuego deseada solo combinaciones de un sinérgico y retardantes al fuego convencionales pueden lograr los resultados deseados.

El material reivindicado además puede comprender un sistema estabilizante de calor y/o reversión. Los estabilizantes se pueden elegir de las clases de negros de carbono (que típicamente es diferente de grafito expansible), óxidos de metal (por ejemplo, óxido de hierro) e hidróxidos (diferentes de los hidróxidos de metal alcalinotérreo del componente de metal alcalinotérreo), complejos metal orgánico, secuestrantes de radicales (por ejemplo, derivados de tocoferol), y combinaciones de los mismos.

El material reivindicado puede además comprender retardantes de llama (preferiblemente retardantes de llama poliméricos) y sinérgicos, biocidas, plastificantes, estabilizantes (por ejemplo, frente a UV, ozono, reversión, etc.), colores, etc., de cualquier tipo en cualquier proporción incluyendo aditivos para mejorar su fabricación, aplicación, aspecto y propiedades de rendimiento, tal como inhibidores, retardantes, aceleradores, etc.; y/o aditivos para adaptarlo a las necesidades de la aplicación, tal como aditivos de formación de residuo carbonoso y/o intumescentes para hacer el material autointumescente en caso de fuego, por ejemplo, para fines de protección general y/o para cerrar y proteger, por ejemplo, penetraciones de pared y mamparas; y/o sustancias que producirán efecto autoceramificante a tuberías, penetraciones de pared, etc., en caso de fuego, tal como compuestos de boro, compuestos de contienen silicio, etc.; y/o promotores de adhesión interna para asegurar propiedades autoadhesivas en aplicaciones de coextrusión y colaminación, tal como ésteres de silicato, silanos funcionales, polioles, etc.

Se prefiere que el material polimérico expandido contenga menos de 100 phr de trihidróxido de aluminio, más preferiblemente menos de 50 phr de trihidróxido de aluminio, incluso más preferiblemente menos de 20 phr de trihidróxido de aluminio, todavía más preferiblemente menos de 10 phr de trihidróxido de aluminio, todavía más preferiblemente menos de 5 phr de trihidróxido de aluminio.

Componentes usados en la preparación del material polimérico expandido

En la preparación del material polimérico expandido se pueden usar componentes adicionales tal como agentes entrecruzadores y agentes de soplado químicos. Los agentes entrecruzadores y agentes de soplado químicos típicamente se consumen al menos en parte durante la expansión del material polimérico. Por tanto, no están, o solo en una cantidad limitada, todavía presentes en el material polimérico expandido. Por consiguiente, los agentes entrecruzadores y agentes de soplado químicos no se enumeran explícitamente como componentes del material

polimérico expandido de la presente invención. Sin embargo, se debe entender que estos componentes, así como sus productos de reacción, pueden estar presentes en el material polimérico expandido según la presente invención. Además, como se pueden usar agentes entrecruzadores en la preparación del material polimérico expandido, se debe entender que los componentes del material polimérico expandido como se ha expuesto anteriormente pueden estar al menos parcialmente entrecruzados. Los entrecruzamientos pueden ser entre materiales del mismo tipo, tal como entre moléculas de caucho, o entre materiales de diferentes tipos, tal como entre moléculas de caucho y polímeros diferentes de caucho.

Se puede usar al menos un sistema de entrecruzamiento tal como peróxidos, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, fenilmaleimida, tiadiazoles, amida de ácidos grasos, agentes de hidrosililación, activadores de radiación (para radiación o curado por UV), sistemas de azufre, bisfenólicos, óxidos de metales, etc., para entrecruzar el material polimérico expandido. Son preferidas sustancias que se descomponen térmicamente para liberar un radical, especialmente preferidos son los peróxidos (incluyendo TAC/TAIC), tiadiazoles (incluyendo amida de ácido graso), óxidos de metal y – en caso de mezclas de polímeros que comprenden polímeros insaturados – sistemas de azufre. La elección del sistema de curado está afectada por la presencia y/o cantidad de enlaces insaturados en el esqueleto de las mezclas de polímeros. Las mezclas de polímeros con cadenas principales de polímeros saturadas solo se pueden curar con peróxidos y – en caso de polímeros halogenados como CPE o CSM – con sistemas de curado de tiadiazol también. Además, los materiales curados con peróxido y tiadiazol son preferidos porque muestran mayor estabilidad a temperatura y UV que los materiales curados con azufre. Los enlaces C-C y C-O que se crean durante la vulcanización con peróxido y/o tiadiazol son más resistentes a altas temperaturas e irradiación con UV que los enlaces C-S de una vulcanización con azufre.

Además, se puede usar al menos un agente de soplado químico (por ejemplo, que libera dióxido de carbono, nitrógeno, oxígeno o agua) elegido de las clases de agentes de soplado orgánicos y/o agentes de soplado inorgánicos en la preparación del material polimérico expandido. Se prefieren agentes de soplado orgánicos de tipo nitroso, tipo azo y/o tipo hidracida aromática, especialmente preferidos son los agentes de soplado de tipo azo como azodicarbonamida. Las fuentes comerciales de azodicarbonamida incluyen Dong Jin (Corea), Kumyang (Corea), HPL (India) y Sopo (China).

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

Preparación del material polimérico expandido

La preparación del material polimérico expandido se puede realizar según métodos comúnmente conocidos de preparación, siempre que se usen los materiales especificados en el presente documento.

Lo siguiente es un ejemplo de un método específico de preparación. Sin embargo, se debe entender que la presente invención no está limitada a este método.

En una primera etapa, todos los materiales excepto el agente entrecruzador se mezclan por métodos estándar conocidos en la industria del caucho, por ejemplo, en un mezclador (Banbury®), en un molino, en un extrusor, etc., y se calienta a una temperatura elevada, por ejemplo, de 149 ºC a 155 ºC, para crear una mezcla maestra que después se enfría a temperatura ambiente. La mezcla maestra se pone después de vuelta en el mezclador, y se añaden el agente entrecruzador y cualquier activador de agente de soplado y se mezcla a una temperatura de lote final, por ejemplo, de 82 ºC a 93 ºC. El lote final después de ello se enfría a temperatura ambiente (25 ºC) y se pasa a través de un extrusor, por ejemplo, a una temperatura de 63 ºC a 93 ºC. El material extruido se coloca en un horno de aire caliente y se precura, por ejemplo, de 93 ºC a 105 ºC, durante 10 a 20 minutos, y después se expone a mayores temperaturas, tal como de 143 ºC a 160 ºC, y se deja alcanzar la expansión total.

La conformación del material reivindicado se puede llevar a cabo en extrusores, prensas, calandrias, etc. Los extrusores son preferidos debido a las posibilidades para formar fácilmente láminas y tubos y para directamente correrlos de forma continua a través de un horno de aire caliente, baño de sal, etc. Los hornos de aire caliente son preferidos porque en el caso de un baño de sal, son necesarias etapas de limpieza adicionales.

Efectos técnicos logrados por la invención

Los presentes inventores han encontrado sorprendentemente que la combinación de a) grafito expansible, b) el al menos un componente de metal alcalinotérreo que contiene más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio, y c) el componente que contiene sílice o silicato produce resistencia a la propagación de la llama sorprendentemente mejorada, resistencia de la penetración del fuego e integridad del residuo carbonoso, que se cree es un efecto sinérgico resultante de la combinación de estos tres componentes. Como se puede ver de los experimentos en la presente solicitud, solo si cada uno de estos tres componentes está presente, estaban cada uno de resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del fuego e integridad del residuo carbonoso al nivel más alto (5). Si incluso uno de estos tres componentes estaba ausente, ninguno de resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del fuego e integridad del

residuo carbonoso alcanzó niveles de más de 4. Esta sinergia es por tanto muy sorprendente y no se habría esperado basado en el estado de la técnica.

Además, se ha encontrado que la combinación de grafito expansible, Ultracarb (una combinación de hidromagnesita y huntita) y un plastificante de fosfato produce un residuo carbonoso rápido y muy estable. Este residuo carbonoso es extremadamente resistente a alto calor durante extensiones largas de tiempo, muy en exceso de los sistemas típicos basados en ATH (trihidrato de aluminio). En particular, es capaz de soportar llama directa hasta 5538 grados centígrados (10.000 grados Fahrenheit) durante varios minutos incluso hasta varias horas.

Los materiales usados para preparar el material polimérico expandido reivindicado forman la base de un material compuesto que se puede expandir a un material polimérico expandido de peso ligero que muestra resistencia extrema al fuego al tiempo que produce muy poco humo. Los materiales de espuma pueden variar en densidad hasta tan baja como aproximadamente 50 g/l hasta aproximadamente 75 g/l. A estas densidades, una muestra de 2,5 cm de espesor del material de espuma es capaz de soportar tratamiento con una llama directa de 2000 ºC durante más de 2 horas sin quemarse. A un espesor de 3,2 cm el mismo material puede soportar temperaturas de 5000 ºC a 5500 ºC generadas por una llama directa de una antorcha de oxiacetileno durante más de 5 minutos antes de se observen los primeros signos de quemado. Esta resistencia extrema al fuego, acoplada con muy poco desarrollo de humo no se podría haber previsto en base al estado de la técnica disponible.

La combinación de grafito expansible con el al menos un componente de metal alcalinotérreo (tal como Ultracarb) en un material polimérico expandido que contiene NBR, y cloropreno (y opcionalmente PVC y/o PE clorado) produce material de espuma celular flexible de baja densidad.

Sin querer estar vinculado por ninguna teoría, se cree que la adición de un componente que contiene sílice o silicato al material polimérico expandido produce menor propagación de la llama y estabilidad de residuo carbonoso aumentada, aumentando más la resistencia al quemado del material polimérico expandido.

La resistencia a la llama del material polimérico expandido se puede aumentar más por la adición de polímeros clorados, tal como PVC y/o polietileno clorado. Se cree que el efecto de producir humo se puede mejorar de este modo por dilución con mayores niveles de cloro. Se pueden lograr efectos similares mediante el uso de caucho de cloropreno y cera de parafina clorada. Además, se cree que la densidad del material polimérico expandido se puede reducir por la adición de polímeros clorados que pueden producir que se consuma menos sustrato material por el fuego y, por tanto, que se genere menos humo. Mediante el uso de tantos materiales sólidos que contienen cloro (25 ºC) en la estructura del material polimérico expandido como sea posible, sin usar líquidos que se pueden volatilizar y generar humo, se puede obtener una formulación de bajo plastificante que todavía es procesable y produce baja densidad.

Una ventaja adicional del material reivindicado es su versatilidad respecto a sus propiedades debido a posibilidades múltiples de usar rellenos, plastificantes, retardantes de llama, aditivos, entrecruzadores, etc. en varias cantidades y combinaciones. Los ingredientes anteriormente mencionados muestran fácil mezclado y buena dispersión en una amplia gama de dosis.

Otra ventaja del material reivindicado es su versatilidad respecto al equipo de producción. Se puede producir de una manera económica en un proceso continuo, por ejemplo, por extrusión, extrusión y colaminación, o coextrusión directa. El material también se puede laminar, moldear, comoldear, sobremoldear etc., directamente como sistema mono o multicapa y por tanto se puede aplicar en conformación no restringida en varias superficies en industrias de automoción, transporte, aeronáutica, edificación y construcción, marina y fuera de la costa, muebles, ingeniería de maquinaria y muchas otras, incluso por termoformado u otros métodos de conformado. El material reivindicado se puede fabricar particularmente en la forma de tubos y láminas en un proceso continuo en varios espesores de pared y diámetros internos; lo más adecuado son espesores de pared de entre 3 y 50 mm.

Como se puede ver de los datos experimentales proporcionados a continuación, los materiales poliméricos expandidos de la presente invención son particularmente ventajosos en que muestran resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del calor y el fuego e integridad de residuo carbonoso mejoradas.

La presente invención se puede entender mejor con referencia a los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Materiales

Componentes	Nombre y suministrador
Caucho de acrilonitrilo butadieno	Zeon 3335 [Zeon Elastomers]
Caucho de policloropreno	Bayprene 211 [Arlanxeo]
Mezcla mineral huntita/hidromagnesita	Ultracarb ARM04 [LK Minerals]
Azodicarbonamida	Unicell D200A [Dong Jin]

Cera de hidrocarburo	Ceresin Wax [Koster Kuenen]
Ácido esteárico	Ácido esteárico [HB Chemicals]
Cera de parafina clorada al 70 %	CP700 [Dover]
Arcilla caolín	ASP 600 [BASF]
Cloruro de polivinilo	Shintec SE-450-A [Shintec]
Polietileno clorado	Weipren 6335 CPE [Lianda Corporation]
Grafito expansible	Grafguard 200-100N [NeoGraf Solutions]
Polietilenglicol	PEG 4000 [HB Chemicals]
Fosfato de tributoxi etilo	TBEP [HB Chemicals]

Método de preparación

(1) Todos los materiales excepto el agente entrecruzador se mezclaron en un mezclador (Banbury®) y se calentaron de 149 ºC a 155 ºC, para crear una mezcla maestra que después se enfrió a temperatura ambiente.
(2) La mezcla maestra se puso después de vuelta en el mezclador y se añadieron el agente entrecruzador y cualquier activador de agente de soplado y se mezcló para crear un lote final que tiene una temperatura de 82 ºC a 93 ºC.
(3) El lote final se enfrió a temperatura ambiente (25 ºC) y se pasó a través de un extrusor a una temperatura de 63 ºC a 93 ºC.
(4) El material extruido se colocó en un horno de aire caliente y se precuró de 93 ºC a 105 ºC durante de 10 a 20 minutos, y después se expuso a una temperatura de 143 ºC a 160 ºC, y se dejó alcanzar la expansión total.

Componentes

	Composición				
Componentes / partes	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)
Caucho de acrilonitrilo butadieno	65.0	65.0	65.0	65.0	65.0
Caucho de policloropreno	35.0	35.0	35.0	35.0	35.0
Mezcla mineral huntita/hidromagnesita	300.0	---	300.0	---	300.0
Carbonato de calcio	---	---	---	300.0	---
Azodicarbonamida	70.0	70.0	70.0	70.0	70.0
Cera de hidrocarburo	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
Ácido esteárico	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Cera de parafina clorada al 70%	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0
Arcilla caolín	50.0	50.0	50.0	50.0	---
Cloruro de polivinilo	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
Polietileno clorado	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
Grafito expansible	---	30.0	30.0	30.0	30.0
Polietilenglicol	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Fosfato de tributoxi etilo	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
Mezcla maestra total PHR	700.5	430.5	730.5	730.5	680.5
Óxido de cinc Activo al 85%	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Azufre Activo al 80%	4	4	4	4	4
ZDMC Activo al 75%	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
DPTT Activo al 70%	3	3	3	3	3
Sulfato de cinc Activo al 70%	2	2	2	2	2
Fórmula total PHR	716.5	446.5	746.5	746.5	696.5

Resultados de la clasificación de fuego

Se evaluaron la resistencia a la propagación de la llama, la resistencia a la penetración del fuego, y la integridad del residuo carbonoso para cinco espumas de muestra, es decir, los ejemplos (A) a (E). Cada uno del material polimérico expandido de los ejemplos (B) a (E) se calentó con un soplete de MAPP (metil acetileno propadieno propano) desde una distancia de 10 cm con una válvula de flujo completamente abierta de modo que se lograse una temperatura de

superficie de 2000 ºC durante 10 minutos, como se ilustra en la figura 2. El ejemplo (A) se trató de la misma manera, pero solo durante una duración de 3 minutos. Los resultados se muestran en la siguiente tabla, así como en las figuras 1A a 1E.

Composición de fórmula	Resistencia a la propagación de la llama	Resistencia a la penetración del fuego	Integridad del residuo carbonoso
(A) Sin grafito con mezcla mineral preferida y arcilla	3	0	0
(B) Grafito con solo arcilla	0	3	3
(C) Grafito con mezcla mineral preferida y arcilla	5	5	5
(D) Grafito con carbonato de calcio y arcilla	3	2	1,5
(E) Grafito con mezcla mineral preferida solo	2	4	2

Resistencia a la propagación de la llama: de 0 = mala resistencia a la llama a 5 = resistencia a la llama superior
Resistencia a la penetración del fuego: de 0 = mala resistencia a 5 = resistencia superior
Integridad del residuo carbonoso: de 0 = mala estabilidad del residuo carbonoso a 5 = estabilidad del residuo carbonoso superior

Se debe entender que las composiciones (A), (B), (D) y (E) no son según la presente invención, mientras que la composición (C) representa un ejemplo según la presente invención.

Como se puede ver de estos experimentos, solo si cada uno de los tres componentes requeridos anteriormente mencionados estaban presentes (como en el ejemplo (C)), estaban cada uno de resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del fuego e integridad del residuo carbonoso al mayor nivel (5). Si incluso uno de estos tres componentes estaba ausente, ninguno de resistencia a la propagación de la llama, resistencia a la penetración del fuego e integridad del residuo carbonoso alcanzaron niveles de más de 4. Esta sinergia es por tanto muy sorprendente y no se habría esperado basado en el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un material polimérico expandido que consiste en al menos 300 phr, pero menos de 1200 phr, de ingredientes en total en masa, el material polimérico expandido comprende:

100 phr de caucho,
grafito expansible,
al menos un componente de metal alcalinotérreo seleccionado de carbonatos de metal alcalinotérreo, hidróxidos de metal alcalinotérreo, hidratos de cualquiera, y combinaciones de los mismos, en donde el al menos un componente de metal alcalinotérreo contiene más del 60 % en peso de un total de carbonato de magnesio hidratado y carbonato de calcio y magnesio, y
un componente que contiene sílice o silicato.

2. El material polimérico expandido según la reivindicación 1, en donde el material polimérico expandido consiste en 400 phr o más y 1100 phr o menos, preferiblemente 400 phr o más y 1000 phr o menos, más preferiblemente 500 phr o más y 900 phr o menos, incluso más preferiblemente 600 phr o más y 800 phr o menos, aún más preferiblemente 650 phr o más y 800 phr o menos de ingredientes en total en masa.

3. El material polimérico expandido según la reivindicación 1 o 2, en donde el material polimérico expandido comprende el grafito expansible en una cantidad de 5 a 200 phr, preferiblemente de 5 a 100 phr, más preferiblemente de 10 a 70 phr, incluso más preferiblemente de 20 a 50 phr y aún más preferiblemente de 20 a 40 phr.

4. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el material polimérico expandido comprende el al menos un componente de metal alcalinotérreo en una cantidad total de 50 a 500 phr, preferiblemente de 150 a 400, más preferiblemente de 220 a 380 phr, incluso más preferiblemente de 250 a 350 phr y aún más preferiblemente de 280 a 320 phr.

5. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material polimérico expandido comprende el componente que contiene sílice o silicato en una cantidad de 5 a 200 phr, preferiblemente de 5 a 100 phr, más preferiblemente de 10 a 90 phr, incluso más preferiblemente de 20 a 80 phr y aún más preferiblemente de 40 a 60 phr.

6. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el grafito expansible tiene una temperatura de activación en un intervalo de 180 ºC a 300 ºC, preferiblemente en un intervalo de 190 ºC a 260 ºC, más preferiblemente en un intervalo de 200 ºC a 260 ºC.

7. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el al menos un componente de metal alcalinotérreo comprende una mezcla del 60 % en peso de carbonato de magnesio hidratado y el 40 % en peso de carbonato de calcio y magnesio al 40 % en peso de carbonato de magnesio hidratado y el 60 % en peso de carbonato de calcio y magnesio, basado en la cantidad total del al menos un componente de metal alcalinotérreo.

8. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el al menos un componente de metal alcalinotérreo comprende, expresado en términos de óxidos, MgO: del 25 % al 50 % en peso y CaO: del 2 % al 15 % en peso.

9. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el componente que contiene sílice o silicato se selecciona de filosilicatos y tectosilicatos, preferiblemente en donde el componente que contiene sílice o silicato es arcilla, más preferiblemente en donde la arcilla preferiblemente contiene al menos el 50 % en peso de arcilla caolín, basado en el peso total de la arcilla.

10. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el caucho se selecciona de caucho natural (NR), caucho de acrilonitrilo butadieno (NRB), caucho de cloropreno (CR), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de butadieno (BR), caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), y caucho de silicona (MQ) o cualquier combinación de los mismos, y/o en donde las 100 phr de caucho comprenden de 10 a 95 phr de caucho de acrilonitrilo butadieno, de 0 a 60 phr de caucho de policloropreno y de 5 a 90 phr de otros cauchos, preferiblemente en donde el caucho comprende caucho de acrilonitrilo butadieno y/o caucho de policloropreno.

11. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el material polimérico expandido comprende además cloruro de polivinilo en una cantidad de 5 a 120 phr, preferiblemente de 10 a 100 phr, más preferiblemente de 20 a 80 phr, incluso más preferiblemente de 25 a 70 phr, aún más preferiblemente de 30 a 55 phr, aún más preferiblemente de 30 a 50 phr, aún más preferiblemente de 35 a 45 phr y/o en donde el material polimérico expandido comprende además polietileno clorado en una cantidad de 5 a 120 phr, preferiblemente de 5 a 100 phr, más preferiblemente de 10 a 80 phr, incluso más preferiblemente de

10 a 60 phr, aún más preferiblemente de 15 a 50 phr, aún más preferiblemente de 15 a 40 phr, aún más preferiblemente de 20 a 30 phr.

12. El material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el material polimérico expandido comprende además al menos un plastificante de fosfato en una cantidad de 5 a 100 phr, preferiblemente de 5 a 80 phr, más preferiblemente de 10 a 60 phr, incluso más preferiblemente de 15 a 30 phr, aún más preferiblemente de 15 a 25 phr, o en donde el matrial polimérico expandido comprende además una cera de hidrocarburo en una cantidad de 1 a 30 phr, preferiblemente de 2 a 20 phr, más preferiblemente de 5 a 15 phr.

13. Un proceso para fabricar el material polimérico expandido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, el proceso comprende expandir el material polimérico por descomposición de un agente de soplado químico, preferiblemente de tipo nitroso, de tipo azo y/o de tipo hidracida aromática, especialmente preferido azodicarbinamida.

14. Uso de un material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 para aislamiento térmico, aislamiento acústico y/o barrera contra el fuego



FIG. 1A

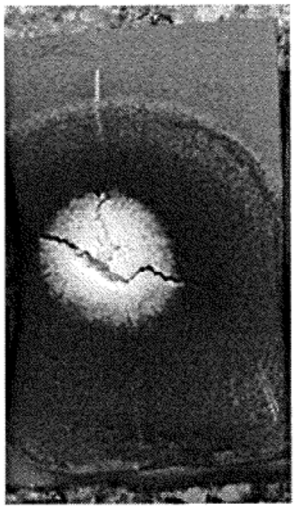


FIG. 1B

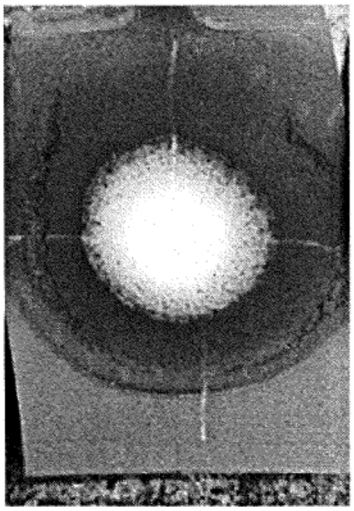


FIG. 1C

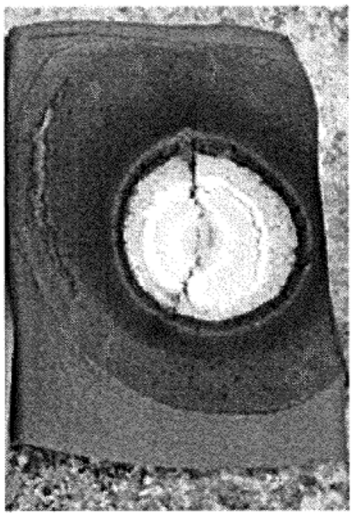


FIG. 1D

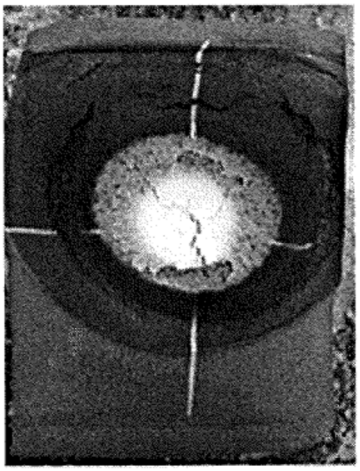


FIG. 1E

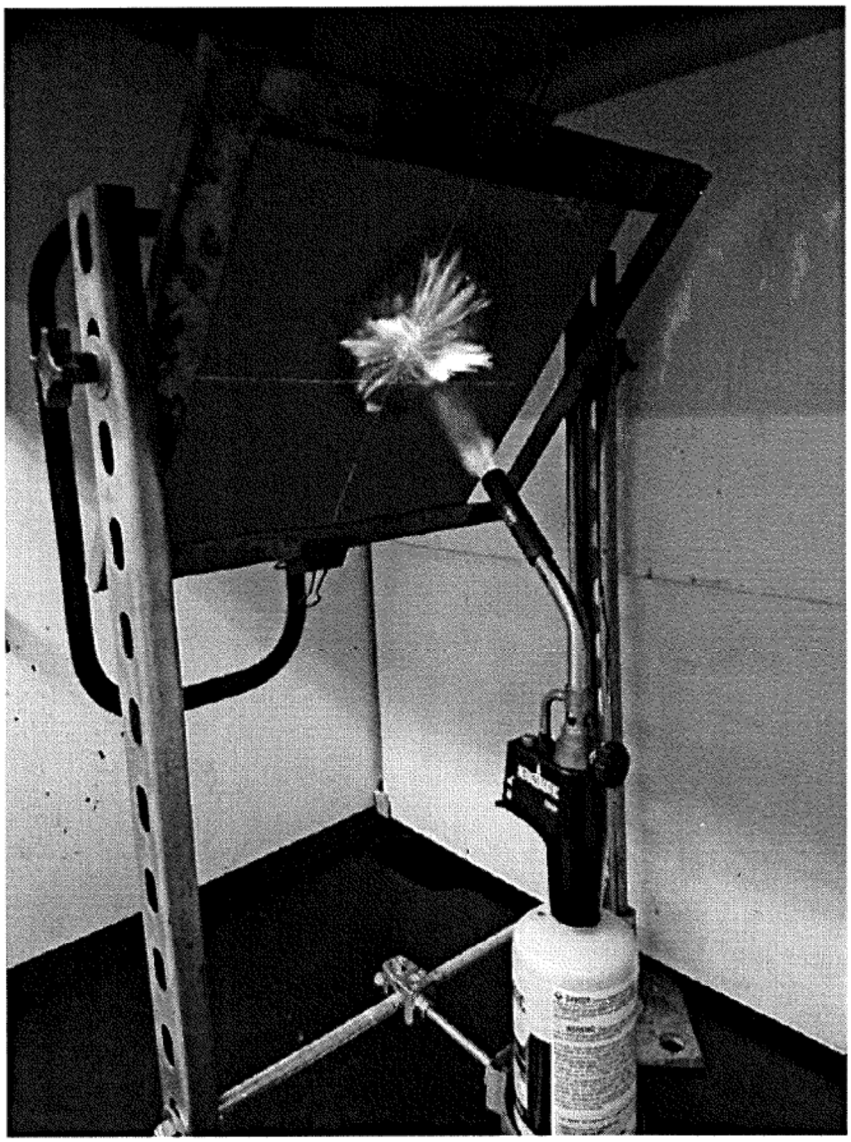


FIG. 2