(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 309 827**

(51) Int. Cl.:

C09K 21/04 (2006.01)	***C09K 21/12*** (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)	***C08L 23/16*** (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01)	***C08K 3/22*** (2006.01)
C08K 3/28 (2006.01)	***C08K 3/32*** (2006.01)
F16L 11/04 (2006.01)	***C08K 3/38*** (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **05824748 .7**

(96) Fecha de presentación : **26.10.2005**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1831329**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **12.09.2007**

(54) Título: **Composición de caucho resistente al fuego y manguera.**

(30) Prioridad: **26.10.2004 US 622322 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2008

(73) Titular/es: **The Gates Corporation**
1551 Wewatta Street
Denver, Colorado 80202, US

(72) Inventor/es: **Goossens, Jan**

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho resistente al fuego y manguera.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a una composición de caucho resistente al fuego. Esta invención se refiere también a una manguera resistente al fuego que comprende la composición de caucho resistente al fuego.

La manguera de caucho es de amplio uso para aplicaciones de transferencia de material y accionamiento por fluido. Las especificaciones de resistencia al fuego para la manguera empleada en vehículos de transporte han llegado a ser cada vez más rigurosas. Las especificaciones sumamente más rigurosas se aplican a la manguera utilizada en trenes de pasajeros, en particular en trenes que se desplazan sustancialmente a través de túneles. Ejemplos de dichas especificaciones incluyen British Standard BS 6853: 1999 [clase Ia], Norme Français o French Standard NF F 16-101 [categoría A1], y German Standard DIN 5510-2. Algunos de los requisitos de dichas especificaciones de resistencia al fuego son que los materiales generen una densidad de humo muy baja durante la combustión, sean auto-extinguibles cuando se incendian, presenten un índice de oxígeno limitativo muy elevado (LOI), tengan una temperatura de inflamabilidad muy alta, emitan solo gases con muy baja toxicidad, estén libres de halógeno y libres de metales pesados y sean eléctricamente aislantes. Al mismo tiempo, la manguera debe satisfacer los diversos requisitos de diseño convencionales, tales como los indicados en las normas relevantes para ferrocarriles incluyendo UIC 830-1 y similares. El comportamiento de la manguera incluye factores tales como presión de estallido, flexibilidad en frío, resistencia al aceite, resistencia al aire caliente, resistencia al ozono e integridad estructural de diversas capas adheridas. En la técnica se reconoce en general que cuantos más aditivos ignífugos se mezclen en el caucho en un intento de cumplir las normas contra incendios, peores llegarán a ser las propiedades físicas.

Gran parte del estado de la técnica está dirigido a mejorar la resistencia al fuego de aislamientos de hilos y cables. Se sabe que los ignífugos que contienen halógeno y los polímeros halogenados son corrosivos y generan mucho humo así como gases tóxicos. Por tanto, el estado de la técnica reciente está dirigido a composiciones libres de halógeno. Por ejemplo, la Patente US No. 4.675.248 describe una mezcla de etileno-acetato de vinilo (EVM) y caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) con una combinación ignífuga sinérgica de trihidrato de aluminio (ATH) y borato de zinc (ZB). En una publicación relacionada de Herman Meisenheimer, "Low smoke, non-corrosive, fire retardant cable jackets based on HNBR and EVM", Rubber World, 19 (Junio 1991), se describe que se pueden obtener valores LOI muy elevados a cargas muy altas de ATH, pero que las especificaciones de resistencia al desgarramiento no son satisfechas por las composiciones resultantes. Los requisitos de propiedades físicas de la manguera son diferentes, en general más rigurosos, que los requisitos para hilos y cables.

La US-A-5340867 describe una composición de caucho ignífuga a base de fósforo rojo y un elastómero que contiene grupos nitrilo, pero el valor LOI es de solo 27,5% aproximadamente. La US-A-4533687 describe una mezcla sinérgica ignífuga de ATH y fósforo rojo en combinación con organopolisiloxano para mejorar la resistencia al fuego de elastómeros de tipo olefínico, pero el valor LOI registrado más alto es de solo 30%. Lo que se necesita para que una manguera cumpla con NF F 16-101 es un valor LOI mayor del 34%.

La EP-A-0391336 describe composiciones de espuma plástica ignífugas obtenidas mediante el reciclaje de material plástico residual. Las composiciones de caucho residual molidas pueden ser dispersadas en las composiciones de material plástico como un material de carga. Se describe una amplia variedad de posibles aditivos ignífugos.

La US-A-4675248 describe composiciones de caucho resistentes al fuego adecuadas para la producción de vainas para cables y recubrimientos para cintas transportadoras. Las composiciones se obtienen mediante co-vulcanización de un elastómero nitrilo con el elastómero EVA con el fin de lograr resistencia y altas densidades. Las composiciones contienen aditivos ignífugos, pero no se sugiere el uso de un compuesto nitrogenado ignífugo en una cantidad de 4 a 16 phr (partes por ciento) o de cualquier compuesto de fósforo ignífugo.

La KR-B-200003903 describe un revestimiento para cables resistente al fuego y basado en LDPE (un material termoplástico) en combinación con aditivos ignífugos. En ese documento no se sugiere el uso de un compuesto de boro ignífugo o de un elastómero que contiene nitrilo.

La JP-A-8198994 describe composiciones de espuma termoplásticas para su uso en construcción, envasado y similares. Las composiciones están basadas en un polímero termoplástico de EVA junto con los aditivos ignífugos. En este documento no se sugiere el uso de un compuesto de boro ignífugo o de un elastómero que contiene nitrilo.

La US-A-4769179 está dirigida a composiciones de caucho resistentes al fuego para utilizarse en mangueras, entre otras cosas. Las composiciones contienen un elastómero etilénico, un hidrato metálico y agentes reticulantes. Las composiciones pueden comprender además un ignífugo auxiliar. En este documento no se sugiere el uso de un compuesto que contiene nitrilo o de cualquier otro material ignífugo que contiene nitrógeno.

Varios libros de texto y manuales exponen la amplia variedad de ignífugos disponibles para una variedad también amplia de aplicaciones en materiales plásticos y elastómeros. Véase, por ejemplo, R. G. Gann *et al*., "Flammability", en H. F. Mark *et al*., eds., Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, v. 7, pp. 154-210, (2d ed. 1987). Sin

embargo, es evidente que las combinaciones son raramente sinérgicas. Algunas veces, la combinación de ingredientes solo conduce a efectos aditivos menores o incluso a efectos antagonistas. Las composiciones de caucho y mangueras conocidas no cumplen las necesidades actuales y futuras. Lo que se necesita es una composición de caucho con una resistencia al fuego mejorada y con propiedades de comportamiento físico suficientes para satisfacer las especificaciones rigurosas en cuanto al comportamiento de las mangueras, expuestas anteriormente.

En un primer aspecto, la presente invención proporciona una composición de caucho resistente al fuego, libre de halógeno, que comprende:

100 partes en peso de elastómero que comprende una mezcla de 90 a 50 partes de un elastómero de tipo olefínico y 10 a 50 partes de un elastómero que contiene nitrilo;

10-20 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos una fuente de boro ignífuga;

2-34 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos una fuente de fósforo;

75-195 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos un hidrato metálico ignífugo; y

4-16 partes por 100 partes en peso de elastómero de un compuesto nitrogenado ignífugo distinto de dicho elastómero que contiene nitrilo.

En un segundo aspecto, la presente invención proporciona una manguera resistente al fuego que comprende la composición de la presente invención. Adecuadamente, la manguera resistente al fuego comprende una capa tubular interior y una capa de cubierta exterior, en donde al menos una de dichas capas comprende la composición de la invención.

Según otro aspecto, la presente invención proporciona un conjunto de manguera resistente al fuego que comprende una capa tubular interior, una capa de cubierta exterior y al menos un acoplamiento, un adaptador y un conector, en donde al menos una de dichas capas comprende la composición de la presente invención.

Según otro aspecto, la presente invención proporciona un sistema para el transporte de fluido que comprende una bomba, un conector de manguera y una manguera resistente al fuego según el segundo aspecto de la invención.

En otra modalidad, la composición de caucho comprende: 100 partes en peso de un elastómero base que comprende una mezcla de EVM y menos de 50 partes de HNBR; 10 a 20 partes de borato de zinc; 2 a 8 partes de fósforo rojo; 75 a 195 partes de trihidrato de aluminio; 74 a 26 partes de fosfato de trioctilo; y hasta 16 partes de fosfato de melamina. La composición de caucho puede comprender opcionalmente productos químicos para caucho convencionales tales como antioxidantes, auxiliares del procesado, antiozonantes, agentes de curado, coagentes y cargas. De este modo, se pueden ajustar las propiedades de la composición para satisfacer características físicas específicas tales como módulo, resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión, flexibilidad a baja temperatura y similares. Además, la composición de caucho no deberá comprender ingredientes ignífugos generadores de humos tóxicos, tales como ignífugos que contienen halógeno, compuestos de antimonio, más de 20 partes de negro de humo o similares.

Las mangueras de la invención abarcan diversos tipos de mangueras reforzadas generalmente de naturaleza flexible incluyendo, a modo de ejemplo, mangueras para ferrocarriles y frenos de aire, mangueras para frenos de arena y mangueras para refrigerante, mangueras para radiadores y calentadores en automóviles, mangueras hidráulicas, manguitos protectores para cables y similares. La invención no queda limitada a ningún tipo específico de manguera. La manguera puede comprender un recubrimiento que utiliza la composición resistente al fuego, un tubo que utiliza la composición o ambos elementos. El tubo y el recubrimiento pueden comprender distintas modalidades de la composición.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es una vista en perspectiva, con partes seccionadas, de una manguera construida de acuerdo con la presente invención.

La figura 2 es una representación esquemática de un sistema de transporte de fluido que comprende una manguera construida según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

Con referencia a la figura 1, en la misma se ilustra una manguera típica, construida de acuerdo con una modalidad de la presente invención. La manguera 11 comprende un tubo interior elastómero 12, un elemento de refuerzo 14 que asume movimiento telescópico sobre el tubo interior 12 y preferentemente adherido a este último, y una cubierta exterior elastómera 16 que asume movimiento telescópico sobre el elemento de refuerzo 14 y preferentemente adherida a este último. El elemento de refuerzo 14 está formado de un material de refuerzo adecuado que puede incluir fibras orgánicas o inorgánicas o alambres de acero chapados de latón. Materiales de refuerzo de fibra orgánica útiles incluyen nylon, poliéster, aramid, algodón y rayón. La construcción de refuerzo puede ser de cualquier tipo adecuado tal como

trenzado, espiral, tricotado o envuelto, pero en la modalidad mostrada, es de una construcción trenzada. El elemento de refuerzo 14 puede comprender una o más capas de refuerzo fibroso y uno o más materiales de refuerzo fibrosos.

El tubo interior 12 puede consistir en múltiples capas elastómeras o plásticas que pueden ser o no de la misma composición. La cubierta exterior elastómera 16 está hecha de materiales adecuados diseñados para soportar el entorno exterior encontrado. El tubo interior 12 y la cubierta exterior 16 pueden ser del mismo material. La manguera 11 puede ser formada por cualquier método convencional incluyendo los métodos de moldeo y extrusión. Al menos una de las capas elastómeras del tubo interior 12 o bien de la cubierta exterior 16 se puede hacer más resistente al fuego de acuerdo con la presente invención, mejorando así la resistencia al fuego de la manguera.

Los detalles de la construcción de la manguera no son críticos en tanto en cuanto que los materiales usados proporcionen suficientes características de resistencia al fuego y comportamiento para la respectiva aplicación. En una modalidad de la invención, la manguera comprende al menos una capa de caucho de la composición de la invención. En otra modalidad de la invención, prácticamente la totalidad del caucho de la manguera tiene la composición de la invención. La composición de la invención se puede ajustar empleando técnicas combinatorias de caucho conocidas para conseguir diferentes propiedades para las diversas capas. Por ejemplo, en otra modalidad de la invención, la capa tubular interior 12 tiene una menor cantidad de materiales de carga para un mayor comportamiento dinámico, mientras que la capa de cubierta exterior 16 tiene una mayor cantidad de materiales de carga para proporcionar propiedades superiores de resistencia a la abrasión y tenacidad.

La composición de caucho de la presente invención comprende una mezcla elastómera libre de halógeno combinada con varios ingredientes ignífugos y varios ingredientes opcionales como se define en la reivindicación 1. Si bien cada uno de los componentes individuales son conocidos en la técnica, la combinación es nueva. Aunque los efectos de cada componente son en general conocidos para algunos sistemas poliméricos del estado de la técnica, los efectos de combinar estos ingredientes y/o utilizarlos en diferentes sistemas poliméricos son impredecibles. En general se desconoce si los efectos de los ingredientes individuales serán aditivos, sinérgicos o antagónicos cuando se combinen. Lo que en general se sabe es que las cantidades incrementadas de cualquier ingrediente o combinación ignífugo en particular, si bien aumenta la resistencia del compuesto, degradará las propiedades físicas y/o características de procesado de la composición resultante. De este modo, las mejoras perseguidas son muy difíciles de conseguir.

El elastómero de tipo olefínico se elige del grupo consistente en polímeros a base de olefinas que incluye copolímeros a base de olefinas tales como copolímeros de etileno-acrílicos y copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVM). Otros polímeros a base de olefinas incluyen etileno-alfa-olefinas tales como etileno-propileno, etileno-buteno, y etileno-octeno y terpolímeros de etileno-alfa-olefina-dieno. Estos elastómeros son en general muy inflamables, pero generan poco humo. Requieren un esfuerzo combinatorio importante para conseguir las propiedades físicas requeridas para su uso en mangueras. Se prefiere EVM debido a su compatibilidad con los elastómeros que contienen nitrilo. El EVM puede tener un contenido en acetato de vinilo del orden de 35% a 75%. Una modalidad de la invención comprende EVM que tiene un contenido en acetato de vinilo de 50% aproximadamente.

El elastómero que contiene nitrilo se elige con preferencia del grupo consistente en caucho de nitrilo-butadieno (NBR), nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR) y terpolímeros de nitrilo-butadieno en donde se incluyen normalmente un tercer monómero, tal como estireno, uno de varios acrilatos y similares, para ajustar la temperatura de transición vítrea, por ejemplo para mejorar las propiedades a baja o alta temperatura. Los co- y terpolímeros que contienen nitrilo pueden estar hidrogenados o carboxilados o ambas cosas a la vez. Una modalidad de la invención comprende HNBR debido a su alta resistencia y resistencia térmica y compatibilidad con EVM. El HNBR puede tener un contenido en nitrilo del orden de 17% a 50% y un nivel de insaturación residual del orden de 0% a 15%. Una modalidad de la invención comprende HNBR que tiene un contenido en nitrilo de alrededor de 34% y una insaturación de alrededor de 4%. Se cree también que el elastómero que contiene nitrilo funciona como una fuente ignífuga de nitrógeno o promueve la formación de carbonilla.

El hidrato metálico es preferentemente uno o más seleccionados del grupo consistente en trihidrato de aluminio (ATH), hidróxido de magnesio, hidróxido de calcio, carbonato de magnesio y similares. El hidrato metálico se elige como un material de carga debido a su coste eficaz y a la gran cantidad de agua liberada a elevadas temperaturas, cuyo agua diluye el suministro de oxígeno en la atmósfera que rodea a la manguera. El hidrato metálico se puede tratar opcionalmente en su superficie con ácido esteárico, silano o similar, para mejorar la dispersión o refuerzo. Una modalidad de la invención comprende ATH comercializado con la marca registrada Apyral® 60D por Nabaltec con un tamaño de partícula de 4,5 μm y un área superficial de 6,5 m^2/g. La cantidad de hidrato metálico es del orden de 75 a 195 partes basado en 100 partes de elastómero. Por debajo de 75 partes, no se presentará un efecto ignífugo suficiente. Por encima de 195 partes, se degradará la capacidad de procesado y las propiedades físicas del compuesto. En particular, los niveles excesivamente altos de hidrato metálico conducen a compuestos con una viscosidad excesivamente alta que no pueden mezclarse y/o extrusionarse de manera adecuada.

La fuente de boro se elige preferentemente del grupo consistente en ácido bórico, borato sódico y borato de zinc. Una modalidad de la invención comprende borato de zinc comercializado con la marca registrada Firebrake® ZB por Luzenac. Se cree que el borato de zinc reacciona de manera sinérgica con ATH para producir una carbonilla resistente al fuego y supresora de humo. La cantidad de fuente de boro es del orden de 10 partes a 20 partes basado en 100 partes de elastómero, cuya cantidad se encuentra en el intervalo óptimo para el efecto sinérgico con ATH.

El compuesto nitrogenado se elige preferentemente del grupo consistente en melamina, cianurato de melamina, fosfatos amónicos y fosfatos de melamina. Se elige por su capacidad para actuar como un sumidero de calor, diluyente en fase gaseosa inerte, pobre combustible, y debido a que produce una carbonilla porosa, aislante. El efecto formador de espuma/carbonilla se conoce como intumescencia. La selección del compuesto nitrogenado está basada generalmente en la compatibilidad con la mezcla elastómera. Un compuesto nitrogenado elegido adecuadamente puede mejorar las propiedades físicas del caucho, al tiempo que permite una reducción de la cantidad de hidrato metálico, mejorando así la capacidad de procesado y comportamiento sin sacrificar la resistencia al fuego. El compuesto de nitrógeno está presente en una cantidad de 4 partes a 16 partes basado en 100 partes de elastómero. Por debajo de 4 partes, el efecto ignífugo no será suficiente y se requerirá una cantidad mucho mayor del hidrato metálico, resultando ello en pobres propiedades físicas y en una alta viscosidad. Una modalidad de la invención comprende fosfato de melamina (comercializado por ejemplo con la marca registrada Metagarp® MP por Italmatch o Melapur® MP por Ciba Specialties) como el compuesto nitrogenado.

La fuente de fósforo se elige con preferencia del grupo consistente en polifosfato amónico, fósforo rojo y ésteres de fosfatos. Una modalidad de la invención comprende fósforo rojo debido a su bien conocida sinergia ignífuga y formadora de carbonilla con ATH. También se cree que el fósforo rojo mejora la resistencia al fuego de los elastómeros que contienen nitrilo. El fósforo rojo puede estar predispersado o ligado en resina polimérica para facilitar la manipulación. Por ejemplo, se puede emplear fósforo rojo ligado en etileno-acetato de vinilo (EVA). La cantidad de fósforo rojo (comercializado con la marca registrada Materet® 40470 por Italmatch) es del orden de 2 a 8 partes por 100 partes de elastómero para lograr la óptima sinergia ignífuga con ATH.

Otra modalidad de la invención comprende una combinación de fósforo rojo y plastificante que contiene fósforo, tal como fosfato de trioctilo como el fósforo. La cantidad de fuente de fósforo puede así aumentarse a un valor mayor tal como 34 partes por 100 partes de elastómero.

Se cree que el plastificante que contiene fósforo sirve el doble papel de promover la formación de carbonilla y proporcionar una vía para ajustar el módulo o flexibilidad de la composición. El plastificante puede ser preferentemente un éster fosfato tal como fosfato de trioctilo (TOF), fosfato de trifenilo, fosfato de tricresilo y similar. Una modalidad de la invención comprende TOF (ejemplificado por Disflamoll® TOF, comercializado con esa marca registrada por Lanxess), que es particularmente útil para mejorar la flexibilidad en frío del caucho. La cantidad de plastificante no es crítica pero se elige de manera que proporcione las propiedades físicas deseadas. Habitualmente, la cantidad de plastificante será del orden de 10 a 26 partes, pero no queda limitada a ese intervalo.

Se cree que una fuente de sílice inorgánica es beneficiosa para la formación de carbonilla. Sin embargo, la sílice se emplea principalmente como la carga de refuerzo, aportando control sobre el módulo y aumentando la resistencia a la tracción de la composición de caucho. La sílice es inerte al fuego, de manera que no contribuye a la formación de humo tal como lo hace el negro de humo. Fuentes de sílice adecuadas incluyen arcillas, talcos, sílices ahumadas o precipitadas o silicatos (por ejemplo, diversas calidades comercializadas con la marca registrada Vulkasil por Bayer o Ultrasil por Degussa), y tierra silícea (por ejemplo, aquella comercializada con la marca registrada Sillitin® N82 por Hoffmann Minerals), y las mismas pueden ser tratadas opcionalmente con silanos. La cantidad de sílice no es crítica, pero se puede elegir de manera que proporcione las propiedades físicas deseadas.

Para aportar color se puede emplear una pequeña cantidad de negro de humo, menor de 20 partes por 100 partes de elastómero. Deben evitarse las cantidades grandes de negro de humo normalmente utilizadas en las operaciones de combinación de caucho, debido a la contribución del negro de humo a la formación de humo. En una modalidad de la invención, se pueden emplear menos de 10 partes de negro de humo. En otra modalidad de la invención, se pueden emplear no más de 5 partes de negro de humo. Similarmente, deberán evitarse los plastificantes convencionales debido a que los mismos impartirán una mayor inflamabilidad y formación de humo.

Se requieren agentes de curado en la composición para producir las propiedades físicas requeridas. Se prefieren los peróxidos como agentes de curado o la vulcanización por radiación iónica, debido a que ambos HNBR y EVM pueden ser curados con radicales libres. El curado con radicales libres no introduce humos tóxicos o metales pesados como lo harían algunos tipos de aceleradores convencionales a base de azufre. No obstante, se pueden emplear sistemas de curado de azufre en el caso de que se elijan cuidadosamente para evitar estos problemas.

Se pueden emplear otros componentes opcionales conocidos por los expertos en la materia. Estos incluyen, pero no de forma limitativa, antioxidantes, antiozonantes, auxiliares de procesado, coagentes, fibras de refuerzo, cargas inertes, agentes de acoplamiento, agentes vulcanizantes, promotores de la adherencia, pigmentos, plastificantes y similares. Como se ha indicado anteriormente, los ingredientes que contienen metales pesados, halógenos o que de otro modo contribuyen probablemente a la formación de humos tóxicos, deberán evitarse o mantenerse en una cantidad mínima.

La manguera o conjunto de manguera de la presente invención también puede comprender un acoplamiento, adaptador o conector que se proporciona en cualquier extremo de la manguera para facilitar la conexión de la manguera a otros componentes de un sistema completo de transporte de fluido. Otros componentes del sistema de transporte de fluido incluyen, por ejemplo, uno o más dispositivos adicionales conocidos en la técnica, tales como una bomba, una válvula, una ventilación, un colector, un adaptador, un tubo, un manómetro, un filtro, un regulador, un depósito de fluido, un acumulador y un dispositivo operacional o componente activo. El componente activo puede ser, por ejemplo, un accionador, un freno, un motor, un cilindro, un dispositivo robótico y similares. La bomba puede ser, por ejemplo, una

bomba centrífuga, una bomba de diafragma, una bomba rotativa, una soplante, un compresor, una bomba de pistón, una bomba de engranaje, una bomba de aspas o similares.

En el diagrama esquemático de la figura 2 se muestra un ejemplo de un sistema de transporte de fluido. La figura 2 representa un sistema de frenos de aire para ferrocarriles. El sistema comprende varias longitudes de la manguera de la invención 1, varios adaptadores de conexión 2, 3, 4 y 5, varias válvulas 6 y 7, depósitos 9, conducto o tubería 8, compresor 20, y un cilindro de frenos 21. El compresor 20 puede comprender una bomba y un motor y suministra aire comprimido a los depósitos 9. La válvula de control 7, en combinación con la válvula triple 6, se emplea para controlar el cilindro 21 para activar o liberar el bloque de freno 22 que pone en contacto la rueda 23 sobre el carril 24. El acoplamiento 3 unido a la manguera 1 proporciona un medio de interconexión de varios vagones de ferrocarril. El adaptador 5 puede ser un grifo en ángulo y el adaptador 4 puede ser una T.

Los siguientes ejemplos se ofrecen con la finalidad de ilustrar la naturaleza de la invención y no han de ser considerados como una limitación del alcance de la misma.

Ejemplos

Se prepararon dos composiciones de caucho de acuerdo con las proporciones indicadas en la tabla 1 combinando todos los ingredientes en un mezclador interno y mezclando usando técnicas bien conocidas en este campo. El ejemplo 1 es adecuado para un tubo de caucho y tiene menos carga y es más rico en polímero que el ejemplo 2. El ejemplo 2 es adecuado para un compuesto empleado en la cubierta. Los compuestos de caucho resultantes se conformaron en una manguera de 6 mm (1/4 pulgada) para el ejemplo 3 y en una manguera de 25 mm (1 pulgada) para el ejemplo 4 mediante extrusión secuencial sobre un mandril. En primer lugar se extrusionó el compuesto del tubo, seguido por aplicación de una capa de refuerzo trenzada de hilo de poliéster sobre el mismo, y finalmente se extrusionó la capa de cubierta sobre la capa de hilo. La manguera sin curar fue envuelta con género de nylon, vulcanizada, desenrollada y separada del mandril. Las composiciones de los dos ejemplos de muestran en la tabla 1.

Las dos composiciones de los ejemplos 1 y 2 satisfacen el objetivo del valor LOI como se muestra en la tabla 1. Las propiedades físicas de las dos composiciones fueron suficientes para asegurar que la manguera cumpliese el objetivo de presión de estallido para una manguera de frenos de ferrocarril como se muestra en la tabla 1. La resistencia al fuego y la generación de humo de la manguera fueron suficientes para satisfacer la ...

TABLA 1

Ingredientes (partes en peso)	Ej. 1 (tubo)	Ej. 2 (cubierta)	Ej. 3 (manguera 6 mm (1/4"))	Ej. 3 (manguera 25 mm (1"))
EVM - 50% acetato de vinilo	65	65		
HNBR -34% Nitrilo	35	35		
Sílice	72	50		
Tierra silícea	0	16		
ATH	114	152		
TOF	20	20		
Fósforo rojo	5	5		
Fosfato de melamina	10	10		
Borato de zinc	15	15		
Otros compuestos químicos[1]	46	46		
Resistencia a la tracción (MPa)	7,5	7,0		
LOI (Objetivo >34%)	38%	40%		
Toxicidad (Objetivo <1.0)	0,46	0,38		
Indice de gases de humo (Objetivo F1, <20)			F1 (19,3)	F1 (17,0)
Presión de estallido (Objetivo >70 Bar)			155	85

[1] Incluye un peróxido como agente de curado, un antioxidante, coagentes y promotores de la adherencia

El ensayo del LOI se llevó a cabo de acuerdo con el procedimiento de ASTM D-2863 (ISO 4589). El ensayo de toxicidad se llevó a cabo en un horno cerrado en el modo no formador de llama de acuerdo con el procedimiento de BS 6853:1999 Anexo B (NF X 70-100). La toxicidad no tiene unidades de medida, siendo una suma ponderada de resultados de ensayo adimensionales. El ensayo de humo se llevó a cabo quemando una pieza o piezas de manguera de acuerdo con el procedimiento de NF X 10-702. El resultado de la densidad de humo según NF X 10-702 y el resultado de toxicidad según NF X 70-100 se combinaron para obtener un Indice de Gas de Humo de acuerdo con el procedimiento de NF F 16-101. Se ensayaron muestras de ensayo de caucho respecto a la resistencia a la tracción empleando métodos de ensayo para caucho bien conocidos. La resistencia al estallido de la manguera se ensayó de acuerdo con el procedimiento de EN ISO 1402 (SAE J343). Se realizó también un ensayo de formación de humo quemando un paquete de manguera de 1 m, verticalmente en una cámara cerrada con una llama de alcohol y midiendo la densidad óptica de acuerdo con el procedimiento de BS 6853:1999 Anexo D. Si bien la manguera de los ejemplos 3 y 4 no pasó este ensayo de formación de humo extremadamente riguroso, se cree que el caucho y la manguera de acuerdo con una modalidad diferente de la invención es capaz de satisfacer esta norma más rigurosa en cuanto a la formación de humo. Se cree también que la composición y manguera de esta invención pueden cumplir las normas futuras de resistencia al fuego, tal como prEN 45545-2, que se espera sustituya eventualmente a las normas locales europeas actuales, tales como BS 6852 y NF F 16-101.

De este modo, la presente invención proporciona una composición de caucho resistente al fuego y una manguera que incorpora dicha composición y que combina las propiedades físicas de comportamiento deseadas de la manguera con un alto valor LOI y baja generación de humo y gases tóxicos cuando se exponen al fuego. La composición puede ser también de utilidad en aplicaciones en hilos y cables, correas de transmisión de potencia y artículos de caucho moldeados siempre que sea necesario una resistencia extrema al fuego.

Aunque la presente invención ha sido descrita detalladamente con fines ilustrativos, ha de entenderse que tales detalles son exclusivamente para esa finalidad y que pueden llevarse a cabo variaciones en la misma por parte del experto en la materia sin desviarse por ello del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho resistente al fuego, libre de halógeno, que comprende:

100 partes en peso de elastómero que comprende una mezcla de 90 a 50 partes de un elastómero de tipo olefínico y 10 a 50 partes de un elastómero que contiene nitrilo;

10-20 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos una fuente de boro ignífuga;

2-34 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos una fuente de fósforo;

75-195 partes por 100 partes en peso de elastómero de al menos un hidrato metálico ignífugo; y

4-16 partes por 100 partes en peso de elastómero de un compuesto nitrogenado ignífugo distinto de dicho elastómero que contiene nitrilo.

2. Una composición según la reivindicación 1, que comprende además una fuente de sílice inorgánica y menos de 20 partes de negro de humo.

3. Una composición según la reivindicación 2, en donde:

el elastómero de tipo olefínico se elige del grupo consistente en elastómeros de etileno-alfa-olefina, elastómeros de etileno-acrílicos, elastómeros de etileno-acetato de vinilo y elastómeros de acrilatos;

el elastómero que contiene nitrilo se elige del grupo consistente en copolímeros y terpolímeros de nitrilo-butadieno y versiones carboxiladas e hidrogenadas de los mismos;

la fuente de boro se elige del grupo consistente en ácido bórico, borato sódico y borato de zinc;

la fuente de fósforo se elige del grupo consistente en fósforo rojo, fosfatos amónicos, ésteres fosfatos y combinaciones de los mismos;

el hidrato metálico se elige del grupo consistente en trihidrato de aluminio, hidróxido de magnesio, carbonato de magnesio, carbonato cálcico y combinaciones de los mismos;

el compuesto nitrogenado ignífugo se elige del grupo consistente en melamina, cianurato de melamina, fosfatos amónicos, fosfatos de melamina y combinaciones de los mismos; y

la fuente de sílice se elige del grupo consistente en sílice, silicato, tierra silícea, sílice precipitada, silicatos precipitados, sílice ahumada, talco, arcilla y variedades de las anteriores tratadas con silano y combinaciones de las mismas.

4. Una composición según la reivindicación 3, en donde:

el elastómero de tipo olefínico es etileno-acetato de vinilo que tiene un contenido en acetato de vinilo del orden de 35% a 75%;

el elastómero que contiene nitrilo es caucho de nitrilo-butadieno hidrogenado que tiene un contenido en nitrilo del orden de 17% a 50% y que presenta un nivel de insaturación residual de hasta 15%;

la fuente de boro es borato de zinc;

el hidrato metálico es trihidrato de aluminio; y

la fuente de fósforo comprende 2-8 partes de fósforo rojo y hasta 26 partes de un plastificante que contiene fosfato.

5. Una composición según la reivindicación 4 que comprende no más de 5 partes de negro de humo, y en donde:

el plastificante que contiene fósforo se elige del grupo consistente en ésteres fosfatos, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo y fosfato de trifenilo; y

el compuesto nitrogenado ignífugo es fosfato de melamina.

6. Una manguera resistente al fuego que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Una manguera resistente al fuego según la reivindicación 6, que comprende una capa de tubo interior y una capa de cubierta exterior, en donde al menos una de dichas capas comprende dicha composición.

8. Un conjunto de manguera resistente al fuego que comprende una capa de tubo interior, una capa de cubierta exterior y al menos un acoplamiento, un adaptador y un conector; en donde al menos una de dichas capas comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

9. Un sistema de transporte de fluido que comprende una bomba, un conector de manguera y una manguera resistente al fuego que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

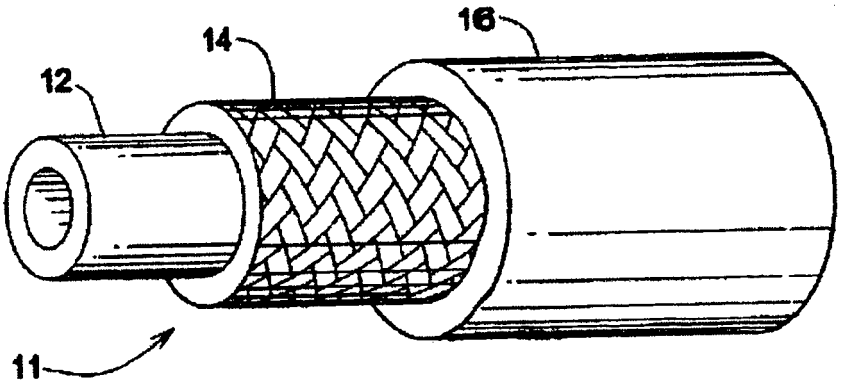

FIG.1

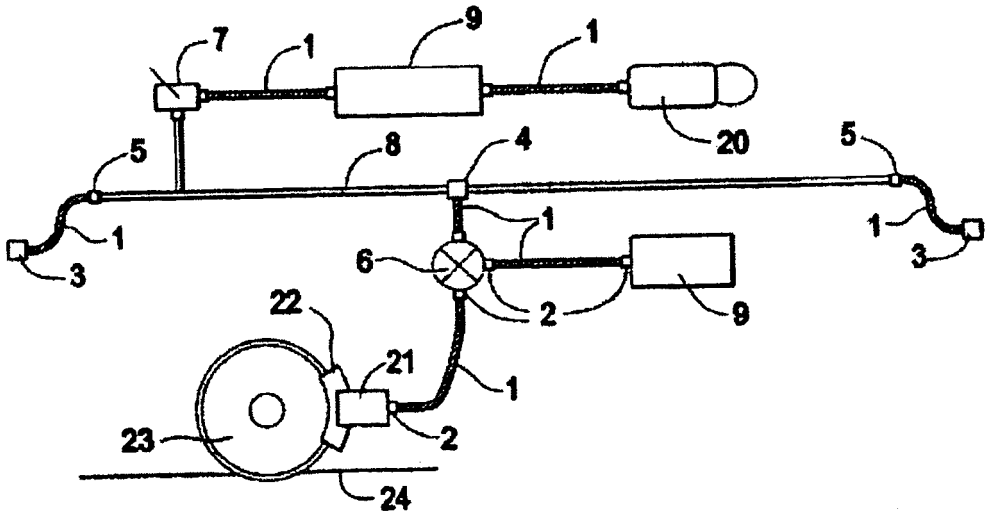

FIG.2