

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 476**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)

**C08K 5/54** (2006.01)

**C08L 23/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2014** **E 14001615 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016** **EP 2942369**

54 Título: **Elastómeros termoplásticos vulcanizados de silano**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.10.2016**

73 Titular/es:

**FALCONE SPECIALITIES AG (100.0%)**  
**Riedthofstrasse 212**  
**8105 Regensdorf, CH**

72 Inventor/es:

**SCHOMBOURG, JACQUES**

74 Agente/Representante:

**BOTELLA REYNA, Antonio**

**ES 2 586 476 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Elastómeros termoplásticos vulcanizados de silano.

- 5 La presente invención se refiere a composiciones poliméricas novedosas, particularmente en forma de vulcanizados termoplásticos, a procedimientos para la fabricación de dichas composiciones y a artículos que comprenden dichas composiciones.

10 Los elastómeros termoplásticos (TPE) son materiales conocidos; presentan las propiedades funcionales de los cauchos termoendurecibles convencionales, si bien se pueden fundir repetidas veces, por lo que resultan adecuados para su procesamiento en equipos de fabricación de termoplásticos convencionales. La mayoría de los TPE consisten en dos fases, una consistente en una fase de caucho (elastómero) que es insoluble en la otra, y una fase termoplástica fluidificable. La fase de caucho está presente como fase dispersa y el termoplástico constituye la fase continua.

15 Aunque en principio no es necesario entrecruzar el caucho en un TPE, la utilización de técnicas de entrecruzamiento ha demostrado su eficiencia para obtener mejor resistencia térmica y química, propiedades mecánicas y un mejor control de la separación de fases. Dichas composiciones de TPE en las que se utiliza una reacción y un proceso de entrecruzamiento para lograr la separación de fases en dominios divididos se denominan vulcanizados termoplásticos (TPV). Para conservar su carácter termoplástico, resulta esencial que solo se entrecruce la fase de caucho. En el documento EP1021486 se describen dichos TPV, entrecruzados con derivados de aminosilano específicos.

20 Aunque resultan adecuados para diversas aplicaciones, los TPV conocidos presentan algunos inconvenientes, lo que los hace inadecuados para algunas aplicaciones concretas. Por ejemplo, los materiales carecen de transparencia, lo que excluye un cierto número de aplicaciones. Además, a menudo los materiales de partida empleados no son «de uso alimentario», lo cual también imposibilita varias aplicaciones. Además, dependiendo de los materiales de partida, la resistencia química, por ejemplo la resistencia al aceite, no resulta satisfactoria, lo cual vuelve a suponer un obstáculo para varias aplicaciones. Por consiguiente, existe la necesidad de obtener otros TPV que resuelvan uno o más de los citados inconvenientes.

25 También se considera una desventaja el hecho de que los procedimientos conocidos de fabricación de TPV son difíciles de controlar. Por consiguiente, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar procedimientos de fabricación mejorados que sean sencillos de controlar.

30 Estos objetivos se logran probando la composición de la reivindicación 1 y mediante el procedimiento de la reivindicación 12. Otros aspectos de la invención se describen en la memoria descriptiva y las reivindicaciones independientes; las formas de realización preferidas se describen en la memoria descriptiva y las reivindicaciones dependientes.

35 A continuación se describirá la invención más detalladamente. Se entiende que las diversas formas de realización, preferencias e intervalos que se proporcionan/describen en la presente memoria descriptiva se pueden combinar a voluntad. Además, dependiendo de la forma de realización concreta, las definiciones, formas de realización o intervalos seleccionados pueden no ser de aplicación. Tal como se usan en el presente documento, los términos  
40 «un», «el/la/los/las» y términos similares usados en el contexto de la presente invención (especialmente en el contexto de las reivindicaciones) deben interpretarse de manera que abarquen tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o suponga una clara contradicción a tenor del contexto. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones «que incluye(n)», «que contiene(n)» y «que comprende(n)» se emplean en sentido abierto y no restrictivo.

45 En términos más generales, en un **primer aspecto**, la invención se refiere a una composición que comprende el producto de reacción de (a) un primer polímero (fase de caucho); (b) un segundo polímero (fase termoplástica); (c) un anhídrido de ácido carboxílico; (d) o bien (d1) un vinilsilano en combinación con un peróxido, o (d2) un silano sulfurado; y mediante la cual se permite reaccionar al componente (d) con los polímeros en primer lugar. Estas  
50 composiciones suelen presentar propiedades de los vulcanizados termoplásticos (TPV). Tal como se explica con mayor profundidad más adelante, las composiciones de la invención presentan propiedades beneficiosas debido a que (1) se emplean materiales de partida de uso alimentario y/o (2) son transparentes y/o (3) son resistentes al aceite. Estas propiedades permiten nuevas aplicaciones y/o proporcionan mejoras en aplicaciones ya conocidas. Este aspecto de la invención se explicará más adelante con mayor detalle.

**TPV:** Los TPV son una clase conocida de compuestos poliméricos y pertenecen al grupo de los elastómeros termoplásticos. La estructura molecular de los TPV es compleja y se caracteriza por la presencia de dos fases distintas, concretamente una fase de caucho y una fase termoplástica. La fase de caucho está además entrecruzada (vulcanizada). Esta combinación de dos fases y entrecruzamiento de la fase de caucho se considera crucial para las propiedades termoplásticas y elastoméricas beneficiosas de los TPV. El entrecruzamiento se logra mediante la adición de componente (d1) o de componente (d2) a la mezcla polimérica, previa a la adición de componente (c), tal como se explica con mayor detalle más adelante. Por tanto, la invención se refiere a una composición tal como se describe en el presente documento, que consiste en un TPV.

10 Componente (a), **fase de caucho:** Se puede usar una amplia variedad de polímeros como componente (a); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados.

15 El polímero que va a constituir la fase de caucho debe ser extrudible y debería ser capaz de formar injertos con el componente (d).

Los componentes (a) adecuados son aquellos polímeros que reaccionan con el componente (d), entre ellos: copolímero de etileno-propileno (EPR); terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM); caucho de butilo (BR); caucho natural (NR); polietilenos clorados (CPE); caucho de silicona; caucho de isopreno (IR); caucho de butadieno (BR); caucho de estireno-butadieno (SBR); etileno-acetato de vinilo (EVA); etileno-acrilato de butilo (EBA); etileno-acrilato de metilo (EMA); etileno-acrilato de etilo (EEA), copolímeros de etileno- $\alpha$ -olefina (p. ej., EXACT y ENGAGE, LLDPE (polietileno lineal de baja densidad)), polietileno de alta densidad (HDPE) y caucho de nitrilo (NBR). Se descubrió que el polipropileno resulta inadecuado, ya que es prácticamente imposible injertar el suficiente silano (o silanos) en dicho polímero. Preferentemente, el polímero es un polímero o copolímero de etileno con al menos un 20 50% de contenido de etileno (por monómero); y más preferentemente, el etileno constituye al menos el 70% de los monómeros.

La cantidad de componente (a) puede variar en un amplio intervalo. Las cantidades adecuadas incluyen el intervalo del 50 al 90% en peso, preferentemente del 70 al 80% en peso, con respecto a la cantidad total de polímero presente.

Componente (b), **fase termoplástica:** Se puede usar una amplia variedad de polímeros como componente (b); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados. Preferentemente, el punto de fusión de la fase termoplástica es inferior a la temperatura de descomposición del silano (d), así como a la temperatura de descomposición del anhídrido de ácido. Entre los componentes adecuados se encuentran: polipropileno (PP); polietileno, especialmente de alta densidad (HDPE); poliestireno (PS); acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); estireno-acrilonitrilo (SAN); polimetilmetacrilato (PMMA); poliésteres termoplásticos (PET, PBT); policarbonato (PC); y poliamida (PA).

40 La cantidad de componente (b) puede variar en un amplio intervalo. Las cantidades adecuadas incluyen el intervalo del 5 al 40% en peso, preferentemente del 15 al 30% en peso, con respecto a la cantidad total de polímero presente.

Polímeros, componente (a) y (b): Los anteriores polímeros son de por sí conocidos y se pueden fabricar mediante cualquiera de los procedimientos conocidos en la técnica, entre los que se encuentran, no exclusivamente: 45 polimerización en masa, en suspensión, en fase gaseosa, en disolución, interfacial (radical, iónica, iniciada por metales (p. ej., metaloceno, Ziegler-Natta)), policondensación, poliadición o combinaciones de estos métodos.

Los polímeros pueden tener distribuciones de peso molecular unimodales, bimodales o multimodales. El flujo de fusión de los polímeros puede ser cualquiera de los que se conocen en la técnica para su utilización en la formación 50 de termoplásticos y cauchos.

Aunque no es necesario, se prefiere que los componentes (a) y (b) sean polímeros distintos.

Componente (c), **anhídrido de ácido carboxílico:** se puede usar una amplia variedad de anhídridos como componente (c); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados. Los anhídridos de ácido carboxílico adecuados se pueden injertar en el polímero para que constituya la fase de caucho mediante cualquier mecanismo posible. Es preferible que exista una insaturación o en el polímero o, más preferentemente, en el anhídrido de ácido, para lograr este injerto. La insaturación del anhídrido de ácido carboxílico puede ser interna o externa con respecto a una estructura anular, en caso de que se halle presente, siempre que permita que se lleve a

cabo la reacción con el polímero. El anhídrido de ácido puede incluir haluros. Se pueden usar mezclas de diferentes anhídridos de ácido carboxílico. Los anhídridos de ácido carboxílico insaturados ejemplares se pueden seleccionar entre el grupo formado por los anhídridos isobutenilsuccínico, (+/-)-2-octen-1-ilsuccínico, itacónico, 2-dodecen-1-ilsuccínico, *cis*-1,2,3,6-tetrahidroftálico, *cis*-5-norbomeno-endo-2,3-dicarboxílico, endo-biciclo [2.2.2] oct-5-eno-2,3-dicarboxílico, metil-5-norbomeno-2,3-carboxílico, 3,6-tetrahidroftálico, maleico, citracónico, 2,3-dimetilmaleico, 1-ciclopenteno-1,2-dicarboxílico, 3,4,5,6-tetrahidroftálico, bromomaleico y dicloromaleico.

La cantidad de componente (c) puede variar en un amplio intervalo. Las cantidades adecuadas incluyen el intervalo del 0,01 al 1,0% en peso, con respecto a la cantidad total de polímero presente.

10

Componente (d1), **vinilsilano en combinación con un peróxido**: De acuerdo con la presente invención, los vinilsilanos se usan en combinación con un peróxido; por lo tanto, el componente (d1) comprende dos elementos constituyentes. Se puede usar una amplia variedad de vinilsilanos como componente (d1); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados. Entre los vinilsilanos adecuados se incluyen: vinil-*tris*-(C<sub>1-4</sub>alcoxi)silanos y vinil-(C<sub>1-4</sub>alquil)-*bis* (C<sub>1-4</sub>alcoxi)silanos, como por ejemplo viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, vinil-*tris*-(2-metoxietoxi)silano, vinil-metil-dimetoxisilano. Además, se puede usar una amplia variedad de generadores de radicales libres (particularmente peróxidos), como componente (d1); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados. Se requeriría un generador de radicales libres para el injerto del vinilsilano sobre el polímero mediante un mecanismo de radicales libres, pero no es necesario si el vinilsilano se injerta mediante otro mecanismo o si se trata de un comonomero del polímero, por ejemplo copolímero de silano. Los catalizadores de radicales libres adecuados se pueden seleccionar entre el grupo formado por: peróxido de hidrógeno, persulfatos (p. ej., persulfato de amonio, persulfato de potasio); compuestos azo (p. ej., 2-azo-bis(isobutironitrilo)); peróxidos de dialquilo (p. ej. 2,5-dimetil-2,5-di(*tert*-butilperoxi) peróxido (DHBP), peróxido de diisopropilo, peróxido de dilaurilo, peróxido de di-*t*-butilo, di(2-*t*-butilperoxi-isopropil)-benceno; 3,3,5-trimetil-1,1-di(*tert*-butilperoxi)-ciclohexano; 2,5-dimetil-2,5-di(*t*-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(*t*-butilperoxi)hexano-3; peróxido de dicumilo); hidroperóxidos de alquilo (p. ej. hidroperóxido de *t*-butilo, hidroperóxido de *t*-amilo, hidroperóxido de cumilo); peróxidos de acilo (p. ej. peróxido de acetilo, peróxido de laurilo, peróxido de benzoilo); peroxiésteres (p. ej. peroxibenzoato de etilo). Entre los peróxidos particularmente adecuados, se incluyen el DHPB y peróxidos orgánicos similares.

30

El generador de radicales libres puede estar presente en una proporción de 1/100 a 1/1 con respecto a la cantidad molar del vinilsilano. La cantidad de componente (d1) puede variar en un amplio intervalo. Las cantidades adecuadas incluyen el intervalo del 0,1 al 5% en peso, preferentemente el 1,0% en peso, con respecto a la cantidad total de polímero presente. La proporción vinilsilano : peróxido puede variar en un amplio intervalo. La cantidad adecuada incluye el intervalo de 1:50 a 1:1% en peso, preferentemente 1:20% en peso.

35

Se descubrió que las composiciones de la invención, entrecruzadas con componente (d1), son transparentes, inodoras y/o están constituidas por materiales de partida de uso alimentario, lo que permite su aplicación en la industria alimentaria, farmacéutica, de envasado y similares.

Componente (d2), **silano sulfurado**: Se puede usar una amplia variedad de silanos sulfurados como componente (d2); los expertos en la materia están capacitados para identificar materiales adecuados. Entre los silanos sulfurados adecuados se incluyen mercaptosilanos y tris-alcoxisilil-alquilopolisulfanos, tales como *bis*-(trietoxisililpropil)-polisulfano, *gamma*-mercaptopropil-trimetoxisilano, *gamma*-mercaptopropil-trietoxisilano, *bis*-(trietoxisililpropil)-tetrasulfuro, *bis*-(disulfuro-trietoxisililpropilo).

40

Se descubrió que las composiciones de la invención entrecruzadas con componente (d2) son particularmente resistentes al aceite, lo que permite su aplicación en la industria automovilística, química, aeronáutica y similares.

Los anteriores silanos (d1), (d2) deberían estar presentes a entre 250 y 25.000 ppm, con respecto al peso de ambos polímeros. También deberían estar presentes en una proporción de equivalencia molar con respecto al anhídrido de ácido de aproximadamente 0,1 a 10, más preferentemente de 0,9 a 1,1; más preferentemente una proporción de aproximadamente 1:1.

50

Componentes opcionales (e), **aditivos**: A las composiciones de la invención se les pueden añadir aditivos convencionales, como estabilizantes (LTV, luz o envejecimiento), antioxidantes, desactivadores de metal, coadyuvantes tecnológicos, ceras, rellenos (sílice, TiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Mg(OH)<sub>2</sub>, negro de carbono, etc.), y colorantes. Además, se pueden añadir agentes de hinchamiento a las composiciones, de manera que el polímero forme una espuma al ser extrudidas. Los hidrocarburos, hidrofluorocarbonos y clorofluorocarbonos volátiles son ejemplos de dichos agentes de hinchamiento. Los agentes de hinchamiento conocidos comúnmente, como la azocarbonamida o

55

el bicarbonato sódico (también denominado hidrogenocarbonato sódico), se descomponen a una temperatura elevada para generar productos gaseosos. Todos estos son procesos de espumación químicos. También se pueden producir espumas mediante la inyección de agente de hinchamiento líquido o gaseoso en la masa polimérica fundida. Entre los ejemplos, se incluyen, por ejemplo, butano, CO, nitrógeno, agua, helio, etc. La cantidad de dicho agente de hinchamiento debería ser del 0,1 al 50 por ciento en peso de los polímeros.

Se descubrió que el componente (d1) se puede aplicar generalmente a vinilsilanos, en combinación con anhídridos de ácido carboxílico o anhídridos de ácido carboxílico injertados en polímeros, copolímeros o elastómeros y generadores de radicales. Entre los componentes (a) particularmente adecuados, se incluyen 10 CPE, IR, caucho de silicona, cauchos clorados, SBR, NBR, EVA, EMA, EBA, EEA, LDPE, MDPE, HDPE, VLDPE, UVDPE. En los componentes (b) particularmente adecuados, se incluyen polipropileno y sus copolímeros, TPO, TPO Hifax, polietileno y sus copolímeros, copolímeros de silano, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, PBT, PC y PA. Por tanto, en una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a composiciones como las descritas en el presente documento, en las que el componente (d) se selecciona entre (d1), (a) se selecciona entre el grupo 15 formado por CPE, IR, caucho de silicona, cauchos clorados, SBR, NBR, EVA, EMA, EBA, EEA, LDPE, MDPE, HDPE, VLDPE, UVDPE y (b) se selecciona entre el grupo formado por polipropileno y sus copolímeros, TPO, TPO Hifax, polietileno y sus copolímeros, copolímeros de silano, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, PBT, PC y PA.

20 También se descubrió que el componente (d2) se puede aplicar generalmente a silanos sulfurados, en combinación con anhídridos de ácido carboxílico o anhídridos de ácido carboxílico injertados en polímeros, copolímeros o elastómeros y generadores de radicales. Entre los componentes (a) particularmente adecuados, se incluyen CPE, IR, SBR, NBR, cauchos clorados y PVC. Entre los componentes (b) particularmente adecuados, se incluyen polipropileno y sus copolímeros, polietileno y sus copolímeros, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, 25 PBT, PC y PA. Por tanto, en una forma de realización ventajosa, la invención se refiere a composiciones como las descritas en el presente documento, en las que el componente (d) se selecciona entre (d2), (a) se selecciona entre el grupo formado por CPE, IR, SBR, NBR, cauchos clorados y PVC; y (b) se selecciona entre el grupo formado por polipropileno and sus copolímeros, polietileno y sus copolímeros, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, PBT, PC y PA.

30 En una forma de realización ventajosa, la invención prevé una composición tal como se describe en la presente memoria, en la que el componente (a) es polietileno, particularmente LDPE o VLDPE, o un caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

35 En una forma de realización ventajosa, la invención prevé una composición tal como se describe en la presente memoria, en la que el componente (b) es polipropileno.

40 En una forma de realización ventajosa, la invención prevé una composición tal como se describe en la presente memoria, en la que el componente (c) es anhídrido maleico.

45 En una forma de realización ventajosa, la invención prevé una composición tal como se describe en la presente memoria, en la que el componente (d1) es viniltrimetoxisilano en combinación con DHBP.

En una forma de realización ventajosa, la invención prevé una composición tal como se describe en la presente memoria, en la que el componente (d2) es polisulfuro de *bis*(trietoxisililpropilo).

La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

50 • el contenido en gel es del 5 al 50% en peso, más preferentemente del 5 al 40% en peso; y/o

• la resistencia a la tracción es de 3 a 40 MPa; y/o

• el alargamiento en rotura es del 100 al 1500%; y/o

55 • el índice de fusión es de 0,1 a 20g/10min, a 190 °C/5kg; y/o

• la dureza de Shore es de 20 a 80D.

Propiedades: Las composiciones de la invención presentan unas propiedades mecánicas excelentes. Poseen un

contenido de gel considerable y un MFI mucho menor que los polímeros de partida, con lo que se mejora la resistencia a la fluencia, la resistencia a la tracción en rotura y la dureza. Además, las composiciones obtenidas poseen propiedades elásticas (es decir, un alargamiento en rotura superior al 400%), pero se puede procesar en fundido con procedimientos conocidos normalmente en la técnica para los termoplásticos. Se mejoran los módulos de tracción y flexión en la máquina y direcciones transversales, así como la resistencia del material al impacto con un punzón. Las composiciones de la invención son transparentes, particularmente cuando se usa componente (d1). Las composiciones de la invención presentan una buena resistencia química (incluida la resistencia al aceite), particularmente cuando se usa componente (d2).

10 En un **segundo aspecto**, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una composición tal como se describe en la presente memoria, particularmente a la fabricación de TPV tal como se describe en la presente memoria. A continuación se explicará más detalladamente este aspecto de la invención:

15 Como se ha explicado en líneas generales anteriormente, los TPV poseen una estructura compleja a nivel molecular. Para obtener dichas estructuras, los componentes que forman dichos TPV se deben hacer reaccionar de una manera específica.

Aunque dichos procedimientos son conocidos de por sí, aún no se habían aplicado a los materiales de partida que se describen en la presente memoria ni en la secuencia de reacción que se describe en la presente memoria. En particular, la técnica anterior sugiere la adición de un anhídrido de ácido carboxílico a una masa polimérica fundida (que comprende una fase de caucho, una fase termoplástica o ambas), seguida de la adición de un compuesto de silano.

**Entrecruzamiento:** El procedimiento de la invención invierte estas etapas al añadirse en primer lugar compuesto de silano (d) tal como se define en la presente memoria a una masa polimérica fundida (que comprende una fase de caucho o una fase termoplástica (a) y (b), o ambas), tras lo cual se añade un anhídrido carboxílico (c). Obviamente, esta secuencia invertida de adición proporciona TPV con una estructura molecular diferente.

30 Concretamente, en una primera etapa de reacción, el compuesto de silano (d) reacciona con el polímero (a) o (b) o con ambos. Las reacciones que entran en juego son complejas y dependen de las condiciones de reacción y materiales de partida específicos. Por lo general, el compuesto de silano (d) se puede injertar en el polímero (a)/(b) y/o se puede copolimerizar con el polímero (a)/(b). Además, se puede favorecer la reacción con el polímero (a) o (b) o con ambos. Para reflejar correctamente esta situación compleja, se escogió la expresión «se permite reaccionar con los polímeros en primer lugar».

35 En una segunda etapa de reacción, el material obtenido de esta manera se hace reaccionar con un anhídrido de ácido carboxílico.

40 Se descubrió que el rendimiento mecánico de los TPV de la invención mejora con el grado de entrecruzamiento de la fase de caucho e inversamente al tamaño de partícula de los dominios de caucho. Preferentemente, se emplea un entrecruzamiento dinámico para generar una fase de caucho (a) finamente dispersada y con un alto grado de entrecruzamiento a partir de una mezcla homogénea de polímeros. El entrecruzamiento dinámico es conocido en el campo y comprende las etapas de mezclado íntimo de una mezcla de polímeros tal como se describe en la presente memoria, seguido de la introducción de un sistema de entrecruzamiento (d1) o (d2) y, posteriormente, (c) en la mezcla mientras el proceso de mezclado continúa. Por motivos termodinámicos e hidrodinámicos, se prefiere que la viscosidad del polímero se aumente mientras se lleva a cabo el entrecruzamiento, debido a que las partículas tienden a aglomerarse mientras se están separando las fases. Es más, si se puede llevar a cabo un procedimiento de inversión de fase durante el entrecruzamiento, se verá favorecida la formación de dominios de caucho fibrosos que pueden proporcionar unas propiedades mecánicas específicas. No obstante, se ha descubierto que resulta preferible seleccionar un mecanismo de entrecruzamiento que pueda implicar en parte a la fase termoplástica, no hasta el punto de eliminar el carácter termoplástico del TPV, sino únicamente para lograr una mejor adhesión y compatibilidad de los polímeros.

55 La selección de un procedimiento y unas sustancias químicas para el entrecruzamiento está determinada por los requisitos del procesamiento, p. ej., la velocidad de reacción a la temperatura de procesamiento; compatibilidad con el elastómero; reacciones secundarias con el termoplástico; eficiencia (número de entrecruzamientos generados por cada molécula de agente de entrecruzamiento); ausencia de reacciones no deseadas; toxicidad y riesgos; color; y olor.

Procedimiento A, adecuado para composiciones curables por peróxido: En una forma de realización, la invención proporciona un procedimiento para fabricar una composición curable por peróxido tal como se describe en la presente memoria, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

- 5 • prueba de una mezcla homogénea de componentes (a) y (b), y a continuación
  - adición de componente (d1), simultáneamente o posteriormente, y a continuación
  - adición de componente (c).

10

En este procedimiento, se descubrió que resulta ventajoso añadir el vinilsilano en primer lugar, seguido de la adición del peróxido.

Procedimiento B, adecuado para composiciones curables por azufre: En otra forma de realización, la invención proporciona un procedimiento para fabricar una composición tal como se describe en la presente memoria, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

15

- prueba de una mezcla homogénea de componentes (a) y (b), y a continuación

20 • adición de componente (d2), y a continuación

- adición de componente (c).

Las etapas de reacción individuales son conocidas de por sí. Los tiempos y temperaturas de reacción dependen de los materiales de partida y el equipo utilizado. Los expertos en la materia están capacitados para definir parámetros adecuados.

25

Siguiendo este procedimiento de fabricación, se obtienen composiciones de acuerdo con la presente invención, y dichas composiciones presentan propiedades de los TPV. El procedimiento de fabricación es sencillo de controlar y no requiere un equipo específico.

30

En un **tercer aspecto**, la invención se refiere a la utilización de las composiciones que se describen en la presente memoria y a artículos que comprenden las composiciones que se describen en la presente memoria. Este aspecto de la invención se explicará más detalladamente a continuación:

35

Tal como se explica en líneas generales anteriormente, las composiciones de la invención poseen propiedades conocidas de los clásicos TPV además de otras propiedades beneficiosas añadidas, por lo que permiten aplicaciones en los campos conocidos de los TPV además de otras aplicaciones innovadoras, que aún no han sido aplicadas a los TPV.

40

Entre las propiedades conocidas de los TPV se incluyen la resistencia a la tracción, alargamiento, índice de fluencia y dureza de Shore, tal como se explica en líneas generales en la presente memoria. Estas propiedades permiten su empleo en aplicaciones clásicas, por ejemplo en la industria automovilística.

45 Las propiedades desconocidas de los presentes TPV están relacionadas con los materiales de partida utilizados y a las propiedades ópticas disponibles. Los materiales de partida de las composiciones de la invención pueden ser «de uso alimentario», lo que permite aplicaciones en la industria alimentaria y la industria farmacéutica que aún están vedadas para los TPV. Las composiciones de la invención pueden presentar un aspecto transparente, lo que también permite aplicaciones en la industria alimentaria, industria farmacéutica y/o del envasado que aún están vedadas para los TPV.

50

Por consiguiente, la invención también prevé la utilización de una composición tal como se describe en la presente memoria para el campo de

55 • la industria automovilística,

- industria aeronáutica,
- industria alimentaria,

- industria farmacéutica,
- envasado,
- productos de consumo; y/o
- cables eléctricos.

5  
10 Por consiguiente, la invención también se refiere a artículos o dispositivos que contienen (es decir, que comprenden o consisten en) una composición tal como se describe en la presente memoria, y dicho artículo se selecciona entre el grupo de

- los dispositivos de automoción;
- dispositivos aeronáuticos;
- dispositivos sanitarios;

15  
20 • equipos de fabricación, particularmente para la industria alimentaria y la industria farmacéutica;

- materiales de envasado;
- herramientas de jardinería, domésticas y dispositivos mecánicos;
- cables eléctricos de baja, media y alta tensión.

25  
30 Los TPV que se describen en la presente memoria resultan particularmente adecuados para artículos seleccionados entre el grupo de los dispositivos de automoción y aislamiento de cables eléctricos.

Los TPV que se describen en la presente memoria también resultan adecuados para adhesivos y materiales de sellado, para artículos seleccionados entre el grupo de tuberías, perfiles, piezas moldeadas, piezas espumadas, artículos en forma de plancha, elementos constructivos, sanitarios y de uso doméstico.

35 Para ilustrar aún más la invención, se proporcionan los siguientes **ejemplos**. Estos ejemplos no se proporcionan con el fin de limitar el alcance de la invención. Como se explica a continuación con mayor detalle, el ejemplo 1 se refiere a composiciones que comprenden vinilsilanos (d1) en combinación con un peróxido, mientras que el ejemplo 2 se refiere a composiciones que comprenden silanos sulfurados (d2).

40 **Ejemplo 1: Elastómeros vulcanizados termoplásticos de silano, curables por peróxido**

Los experimentos se llevaron a cabo en un Plasticorder Brabender provisto de una cámara de mezclado a partir de 50 CC y equipado con cuchillas mezcladoras «Sigma». La temperatura de fraguado fue de 190° C y la velocidad de mezclado que se empleó fue de 120 RPM.

45 **Ejemplo 1.1**

Ingrediente	componente	%
VLDPE Engage 8452, de DOW Chemical, índice de fusión 3 gr/10 min., densidad 0,875 g/cm <sup>3</sup>	fase de caucho (a)	75,00
Homopolímero de polipropileno Eltex P HF 100, de Solvay, índice de fusión 0,9 gr/10 min., densidad 0,900 g/cm <sup>3</sup>	fase termoplástica (b)	22,50
DHBP de Degussa	(d1)	0,05
Viniltrimetoxisilano	(d2)	1,50
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	0,95

## ES 2 586 476 T3

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Engage 8452 y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. La mezcla de viniltrimetoxisilano/DHBP se inyecta en la cámara de mezclado; tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 5 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 12 Nm tras 7 minutos y descendió hasta 6 Nm tras 10 minutos, lo cual indicaba que la reacción de entrecruzamiento había tenido lugar. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a 210° C/20 bares, con las siguientes características:

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	28
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	820
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	2,0
Dureza Shore A	ISO 868	-	86
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	36
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

10

Los anteriores datos indican que esta muestra presenta características de un TPV. Además, la muestra es transparente e inodora.

### Ejemplo 1.2 (comparación)

15

Ingrediente	componente	%
Engage 8452	fase de caucho (a)	75,00
Eltex P HF 100	fase termoplástica (b)	22,50
DHBP	(d1)	-
Viniltrimetoxisilano	(d2)	-
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	1,00

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Engage 8452 y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. Tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 6 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 6 Nm tras 6 minutos y se estabiliza en 5 Nm, lo cual indicaba que no había tenido lugar ninguna reacción de entrecruzamiento. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a 210° C/20 bares, con las siguientes características:

20

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	13
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	800
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	8,5
Dureza Shore A	ISO 868	-	82
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	0
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

25 Los anteriores datos indican que esta muestra NO presenta características de un TPV. Además, la muestra es transparente e inodora.

## Ejemplo 1.3

Ingrediente	componente	%
UVLDPE Engage 8842, de DOW Chemical, índice de fusión 1 gr/10 min., densidad 0,875 g/cm <sup>3</sup>	fase de caucho (a)	75,00
Eltex P HF 100	fase termoplástica (b)	22,50
DHBP	(d1)	0,05
Viniltrimetoxisilano	(d2)	1,45
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	1,00

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Exact 8842 y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. La mezcla de viniltrimetoxisilano/DHBP se inyecta en la cámara de mezclado; tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 6 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 13 Nm tras 6 minutos y descendió hasta 6 Nm, lo cual indicaba que la reacción de entrecruzamiento había tenido lugar. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a 210° C/20 bares, con las siguientes características:

10

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	8,5
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	810
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	0,8
Dureza Shore A	ISO 868	-	75
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	32
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

Los anteriores datos indican que esta muestra presenta características de un TPV. Además, la muestra es transparente e inodora.

15

## Ejemplo 1.4

Ingrediente	componente	%
EPDM Vistalon 1703P, de ExxonMobil: viscosidad Mooney ML (1+4) a 125° C = 25	fase de caucho (a)	75,00
Eltex P HF 100	fase termoplástica (b)	22,50
DHBP	(d1)	0,05
Viniltrimetoxisilano	(d2)	1,45
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	1,00

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Vistalon 1703P y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. La mezcla de viniltrimetoxisilano/DHBP se inyecta en la cámara de mezclado; tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 5 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 11 Nm tras 6 minutos y descendió hasta 5 Nm, lo cual indicaba que la reacción de entrecruzamiento había tenido lugar. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a

20

210° C/20 bares, con las siguientes características:

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	8,5
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	380
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	1,0
Dureza Shore A	ISO 868	-	82
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	35
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

Los anteriores datos indican que esta muestra presenta características de un TPV. Además, la muestra es 5 transparente e inodora.

### Ejemplo 2: Elastómeros vulcanizados termoplásticos de silano, curables por azufre

Los experimentos se llevaron a cabo en un Plasticorder Brabender provisto de una cámara de mezclado a partir de 10 50 CC y equipado con cuchillas mezcladoras «Sigma». La temperatura de fraguado fue de 190° C y la velocidad de mezclado que se empleó fue de 120 RPM.

#### Ejemplo 2.1

Ingrediente	componente	%
NBR: Perbunan 3430F, de Lanxess, viscosidad Mooney ML (1+4) a 100° C = 32	fase de caucho (a)	75,00
Eltex P HF 100 <sup>2)</sup>	fase termoplástica (b)	22,65
Si 69: polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo), de Degussa	(d2)	1,95
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	0,40

15

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Perbunan 3430F y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. Se inyecta polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) en la cámara de mezclado; tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 7 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de 20 composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 15 Nm tras 7 minutos y descendió hasta 7 Nm tras 10 minutos, lo cual indicaba que la reacción de entrecruzamiento había tenido lugar. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a 210° C/20 bares, con las siguientes características:

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	32
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	650
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	0,4
Dureza Shore A	ISO 868	-	88
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	33
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

25 Los anteriores datos indican que esta muestra presenta características de un TPV. Además, la muestra es resistente al aceite.

**Ejemplo 2.2 (comparación)**

Ingrediente	componente	%
NBR: como en el ejemplo 2.1	fase de caucho (a)	75,00
Eltex P HF 100	fase termoplástica (b)	22,65
Si 69		-
Anhídrido maleico	anhídrido (c)	0,40

La cantidad total de ingredientes será de 50 gr pesados según el ejemplo 1.1. Se introduce Perbunan 3430F y Eltex P HF 100 en la cámara de mezclado y se mezclan hasta su homogeneización. Tras un periodo de injerto/composición de 5 minutos, el par Brabender alcanzó un valor superior a 7 Nm. Se añade anhídrido maleico en la cámara de mezclado, tiempo de composición 10 minutos. El valor de par Brabender aumentó a 7 Nm tras 6 minutos y se estabiliza en 7 Nm, lo cual indicaba que no ha tenido ninguna reacción de entrecruzamiento. Una muestra moldeada, de 1,5 mm de espesor, se comprime a 210° C/20 bares, con las siguientes características:

Propiedad física	Procedimiento	Unidad	Valor
Resistencia a la tracción en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[MPa]	6
Alargamiento en rotura	ISO 37 <sup>1)</sup>	[%]	450
Índice de fusión (190° C/5 kg)	ISO 1872-1, n.º 18T	[g/10 min]	7
Dureza Shore A	ISO 868	-	78
Contenido en gel	ISO 6427	[%]	0
1) velocidad de tracción: 50 mm/minuto			

10 Los anteriores datos indican que esta muestra NO presenta características de un TPV.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende el producto de reacción de
- 5 (a) un primer polímero (fase de caucho);  
 (b) un segundo polímero (fase termoplástica);  
 (c) un anhídrido de ácido carboxílico;
- 10 (d) o bien (d1) un vinilsilano en combinación con un peróxido, o (d2) un silano sulfurado;  
 y por la cual se permite que el componente (d) reaccione con los polímeros en primer lugar.
- 15 2. La composición de la reivindicación 1 que consiste en un vulcanizado termoplástico (TPV).
3. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (a) es un polietileno o un caucho de etileno-propileno-dieno.
- 20 4. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (b) es un polipropileno.
5. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (c) es anhídrido de ácido maleico.
- 25 6. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el componente (d1) es viniltrimetoxisilano en combinación con DHBP o en la que el componente (d2) es polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo).
- 30 7. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- (a) está presente en una cantidad del 50 al 90% en peso;  
 (b) está presente en una cantidad del 5 al 40% en peso;
- 35 (c) está presente en una cantidad del 0,2 al 5% en peso; y/o  
 (d) está presente en una cantidad del 0,2 al 5% en peso;
- 40 8. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- el contenido en gel es del 5 al 40% en peso; y/o,
  - la resistencia a la tracción es de 3 a 40 MPa; y/o,
- 45
- el alargamiento en rotura es de 100 a 1500%; y/o
  - el índice de fusión es de 0,1 a 20 g/10 min., a 190° C/5 kg; y/o
- 50
- la dureza de Shore es de 20A a 80D.,
9. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que
- el componente (d) se selecciona entre (d1)
- 55
- el componente (a) se selecciona entre el grupo formado por EPR, EPDM, BR, NR, CPE, IR, caucho de silicona, cauchos clorados, SBR, NBR, EVA, EMA, EBA, EEA, LDPE, MDPE, HDPE, VLDPE, ULDPE y
  - el componente (b) se selecciona entre el grupo formado por polipropileno y sus copolímeros, TPO, TPO Hifax,

polietileno y sus copolímeros, copolímeros de silano, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, PBT, PC y PA.

10. La composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que

5 • el componente (d) se selecciona entre (d2)

• el componente (a) se selecciona entre el grupo formado por EPR, EPDM, BR, NR, CPE, IR, SBR, NBR, cauchos clorados y PVC; y

10 • el componente (b) se selecciona entre el grupo formado por polipropileno y sus copolímeros, polietileno y sus copolímeros, PS, ABS, SAN, PMMA, PET, PBT, PC y PA.

11. Un procedimiento para fabricar una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

15 procedimiento A, en el que se usa componente (d1):

• prueba de una mezcla homogénea de componentes (a) y (b), y a continuación

20 • adición de componente (d1), simultáneamente o posteriormente, y a continuación

• adición de componente (c).

procedimiento (B), en el que se usa componente (d2):

25 • prueba de una mezcla homogénea de componentes (a) y (b), y a continuación

• adición de componente (d2), y a continuación

30 • adición de componente (c).

12. El procedimiento de la reivindicación 11, procedimiento (A), en el que el vinilsilano se añade en primer lugar, seguido de la adición del peróxido.

35 13. Un artículo que comprende una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, seleccionándose dicho artículo entre el grupo formado por

• dispositivos de automoción;

40 • dispositivos aeronáuticos;

• dispositivos sanitarios;

• equipos de fabricación;

45 • materiales de envasado;

• herramientas de jardinería; y

50 • cables eléctricos.

14. El artículo de la reivindicación 12, seleccionándose dicho artículo entre el grupo de aislamiento de cables eléctricos y dispositivos de automoción.

55 15. Uso de una composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones en el campo de la industria automovilística, la industria aeronáutica, la industria alimentaria, la industria farmacéutica, el envasado y/o los productos de consumo