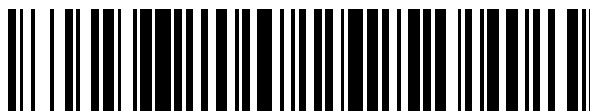


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 588 014**

51 Int. Cl.:

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2011** **PCT/US2011/062080**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.05.2012** **WO12071534**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2011** **E 11796857 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2643391**

54 Título: **Métodos de procesamiento de geles de hidrocarburos de temperatura de servicio elevada**

30 Prioridad:

24.11.2010 US 954532

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.10.2016

73 Titular/es:

COMMScope TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
1100 CommScope Place SE
Hickory, NC 28602, US

72 Inventor/es:

ELLSWORTH, MARK, W. y
OAR, MICHAEL, A.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 588 014 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

Métodos de procesamiento de geles de hidrocarburos de temperatura de servicio elevada

Antecedentes

Esta solicitud se refiere a geles de polímeros y, en particular, a métodos de procesamiento de geles de hidrocarburos

5 En dispositivos eléctricos y electrónicos modernos actuales, así como en otros usos, como conexiones ópticas de fibras, frecuentemente se usan sellantes para aislamiento, protección contra el agua, corrosión y degradación medioambiental, equiparación de índices ópticos y gestión térmica. Hasta ahora, se han conocido una serie de sellantes que incluyen geles; sin embargo, ha sido un objetivo procesar geles de una manera eficaz, eficiente y económica.

10 A medida que progresa la tecnología, los sellantes pueden ser sometidos a ambientes de temperaturas cada vez más elevadas y a requisitos de rendimiento más exigentes. Ha existido, y existe actualmente, una necesidad de sellantes de alto rendimiento que satisfagan estas exigencias. Por ejemplo, hay una necesidad creciente de geles sellantes de alto servicio para uso en aplicaciones exteriores de transmisión de energía y para uso cerca de compartimentos de máquinas. A medida que aumenta la necesidad de sellantes de alto rendimiento, también
15 aumenta la necesidad de métodos mejorados de procesamiento. En particular, se necesitan métodos mejorados de procesamiento de geles entrecruzados.

Por ejemplo, se han usado geles como sellantes con éxito relativo en ciertas aplicaciones, debido a sus propiedades excepcionales. Los geles tienen una dureza menor que el caucho y se pueden sellar y conformar bajo compresión adecuada. Los geles también son más elásticos que las masillas. En la técnica se conocen otras ventajas de los
20 geles. Por ejemplo, cuando se usan como sellantes, los geles de pueden separar y reintroducir más fácilmente debido a la recuperación elástica del gel. Como ejemplo adicional, se requiere relativamente poca fuerza para cambiar la forma de un gel sellante blando.

Para alterar propiedades de un gel se han añadido materiales sólidos en partículas. Sin embargo, uno de los problemas en la combustión lenta de un gel blando es que la adición de cargas de materiales sólidos en partículas origina endurecimiento y produce un gel con peores propiedades sellantes. En la técnica se conocen otros
25 inconvenientes de los geles.

Una clase de geles usados como sellantes son geles elastómeros termoplásticos (TPEG). Ciertos TPEG tienen ventajas con respecto a otras clases de geles, como geles de silicona, geles de poliuretano y geles de polibutadieno. Por ejemplo, los geles de silicona pueden tener un coste mayor que los TPEG, la humedad puede afectar
30 negativamente al voltaje de ruptura dieléctrica y aceites de silicona de baja energía superficial pueden rezumar o evaporarse del gel y extenderse sobre puntos de contacto eléctrico originando barreras de aislamiento problemáticas. Los problemas con geles de poliuretano y polibutadieno incluyen, por ejemplo, inestabilidad hidrolítica de la red entrecruzada y degradación y endurecimiento con el envejecimiento. Además, aspectos medioambientales relativos a ciertos geles no TPEG han originado un interés mayor en desarrollar geles con mejores perfiles de
35 inocuidad con propiedades suficientes o mejoradas.

Los TPEG han proporcionado muchos años de rendimiento fiable en campo en aplicaciones que requieren una temperatura máxima de servicio de aproximadamente 70°C. Se han fabricado TPEG que comprenden un copolímero tribloques de estireno etileno/butileno estireno ("SEBS") hinchado con un aceite mineral reblandecedor. Aunque la naturaleza termoplástica de estos geles permite su fácil producción, limita la temperatura superior de servicio debido
40 a fluencia y fluidez cuando la temperatura ambiente en campo se aproxima a la transición vítrea del estireno. Se han realizado investigaciones para incrementar la temperatura superior de servicio de estos geles mediante entrecruzamiento químico de la red del gel con el fin de formar una estructura de gel termoestable. Por ejemplo, se han entrecruzado covalentemente geles de SEBS modificado con ácido/anhídrido maleico e hinchado por un aceite usando agentes de entrecruzamiento de moléculas pequeñas, como di- y triaminas, publicación de patente europea número EP 0879832A1, así como ciertas sales metálicas, D. J. St. Clair, "Temp Service", Adhesives Age, páginas
45 31-40, septiembre de 2001. Se sabe que los polímeros entrecruzados incrementan la estabilidad térmica, tenacidad y resistencia química comparados con su base, o polímeros no entrecruzados. Sin embargo, también se sabe que los polímeros entrecruzados son frecuentemente difíciles de manejar, lo cual los hace difíciles de reprocesar o reciclar.

50 Los geles termoestables, al contrario que los geles termoplásticos, no se plastifican al calentarlos debido a la red entrecruzada presente en el gel. Los geles termoestables incluyen geles de silicona y otros tipos de geles que se usan en muchas industrias. Los geles termoestables proporcionan la ventaja de temperaturas de servicio elevadas impartidas por una red entrecruzada químicamente. Sin embargo, el procesamiento de geles de silicona es muy diferente del procesamiento de TPEG. El procesamiento de geles de silicona requiere típicamente el uso de metales de transición sensibles como catalizadores para generar la red entrecruzada del gel. Típicamente se emplea un sistema de dos partes, en el que la primera parte incluye un aceite de silicona, un polímero de vinilsilano y un catalizador de platino. La segunda parte incluye el aceite de silicona e hidruro de sililo como agente de
55

entrecruzamiento. Típicamente, después se dispensan la primera y segunda parte en la pieza y los geles de material tras la reacción entre el vinilsilano y el hidruro de sililo.

Los geles elastómeros termoplásticos tradicionales se plastifican por calor y se puede procesar fácilmente cuando están fundidos. En los TPEG se usan típicamente copolímeros de bloques estirénicos y estos polímeros forman una red entrecruzada físicamente de dominios vítreos de estireno en el fluido extensor de aceite mineral. A temperaturas por debajo de la temperatura de transición vítrea del estireno, el gel es estable y no fluye pero subiendo la temperatura por encima de la temperatura de transición vítrea del estireno se originará que fluya el gel. Estas propiedades termoplásticas permiten procesar fácilmente estos geles conformándolos en una pieza utilizable. .

Típicamente, los componentes del gel se mezclan en un tambor grande usando cizalladura alta y temperaturas en el intervalo de 177-220°C. Alternativamente, los componentes del gel se mezclan usando una extrusora o una mezcladora Banbury y después se dispensan, cuando están fundidos, a un tambor grande. Una vez que el gel se haya enfriado y endurecido se envía a una planta de fabricación en la que un fundidor del tambor con un pistón de cabecera lo empuja hacia el tambor, fundiendo la capa de gel en contacto y dispensando posteriormente el gel fundido en el bastidor de una pieza.

En la técnica se conocen una serie de problemas cuando se procesan geles. Por ejemplo, cuando se procesa un gel entrecruzado que contiene una red entrecruzada de polímero y un fluido miscible, el fluido miscible puede salir del gel por difusión.

La patente de los Estados Unidos número 6.207.752 concedida a Abraham et al. se refiere a composiciones vulcanizadas de poliuretano termoplástico-caucho de nitrilo carboxilado, poco hinchadas por un aceite. Los cauchos de nitrilo de Abraham contienen grupos carboxilo colgantes que pueden estar entrecruzados. Esta patente especifica el descubrimiento inesperado de que un adyuvante de procesamiento puede mejorar la aptitud de procesamiento de las composiciones. La patente enumera una serie de adyuvantes de procesamiento, incluidos polietileno maleinizado, copolímeros maleinizados de estireno-etileno-buteno-estireno, copolímeros maleinizados de bloques de estireno-butadieno-estireno y caucho maleinizado de etileno-propileno.

La patente de los Estados Unidos número 6.756.440 concedida a Hase et al. se refiere a una composición de resina ignífuga, a un método de fabricar la composición de resina y a un conductor eléctrico que comprende la composición. La composición tiene una resina de propileno exenta de halógenos que contiene propileno como componente monómero, una resina elastómera termoplástica basada en estireno exento de halógenos, modificada con un ácido carboxílico insaturado o con un derivado de dicho ácido, y un hidróxido metálico ignífugo. La solicitud publicada de patente de los Estados Unidos número 2002/0065356 de Crevecoeur et al. se refiere a polímeros ignífugos con un polímero de condensación, un polímero halogenado de estireno, un polímero derivado de vinilo monómero aromático y segmentos de polímero elastómero. Los polímeros derivados de vinilo monómero aromático pueden estar entrecruzados.

El documento EP1311559 describe un proceso en el que se mezclan una solución de un polímero y una solución de un agente de entrecruzamiento y la mezcla se usa para formar una película mediante un proceso de colada. El disolvente se separa de la película, que después se cuece en un horno a temperatura elevada para curarla.

La presente invención proporciona un método para procesar a temperatura elevada un gel termoplástico entrecruzado, que comprende: combinar un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado con un aceite, que comprende por lo menos un grupo funcional configurado para entrecruzarse químicamente en presencia de un agente de entrecruzamiento, y un agente de entrecruzamiento; mezclar la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento en una suspensión fría a una temperatura a la que permanece sustancialmente sin reaccionar; calentar posteriormente la combinación en una mezcladora estática caliente a una temperatura a la que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, reacciona con el agente de entrecruzamiento formando un gel fundido caliente; y transferir el gel fundido caliente a un moldeador por inyección o a una pieza de moldeo.

En algunas realizaciones de la invención el gel elastómero termoplástico comprende (i) un carbón como catalizador, (ii) un formador de carbón, (iii) un agente de expansión, (iv) un SEBS modificado por anhídrido maleico, (v) un aceite reblandecedor y (vi) por lo menos un estabilizador. El gel fundido caliente se puede conformar en un moldeador por inyección en un objeto termoestable entrecruzado químicamente, con propiedades ignífugas suficientes para pasar el ensayo UL-94.

La figura 1 es el diagrama de flujos para fabricar un objeto termoestable con un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite.

La figura 2 es un diagrama de un sistema para fabricar un objeto termoestable con un gel hinchado por un aceite.

La figura 3 es un diagrama que representa la mejora estructural de geles de tribloques de SEBS tras el entrecruzamiento químico de los bloques de etileno/butileno.

La figura 4 es una gráfica que muestra la temperatura de reblandecimiento de TPEG ignífugo y TPEG entrecruzado ("XTPEG").

En la presente memoria, no se pretende que términos como “típicamente” limiten el alcance de la invención reivindicada o que impliquen que ciertas características sean críticas, esenciales o incluso importantes para la estructura o función de la invención reivindicada. Más bien, se pretende que estos términos resalten características alternativas o adicionales que se pueden utilizar o no en una realización alternativa de la presente invención.

- 5 En la presente memoria se pretende que los términos “comprende(n)”, “incluye(n)”, “que tiene(n)”, “tiene(n)”, “contiene(n)” y variantes de estos sean frases, términos o palabras transicionales finales abiertas que no excluyen la posibilidad de actos o estructuras adicionales.

- 10 Se debe entender que cualquier intervalo de concentraciones, intervalo de porcentajes o intervalo de proporciones citados en la presente memoria incluyen concentraciones, porcentajes o proporciones de cualquier número entero incluido en dicho intervalo y fracciones de éste, como el décimo o el centésimo de un número entero, salvo que se indique lo contrario. También, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria relativo a cualquier característica física, como subunidades, tamaño o espesor de polímeros, incluye cualquier número entero dentro del citado intervalo, salvo que se indique lo contrario. Se debe entender que el término “un/uno” usado anteriormente y en cualquier otra parte se refiere a “uno o más” de los componentes enumerados.
- 15 Por ejemplo, “un” polímero se refiere a un polímero o a una mezcla que comprende dos o más polímeros.

Procesamiento de geles de hidrocarburos de temperatura de servicio elevada

- 20 En general, los métodos descritos en la presente memoria incluyen combinar un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, y un agente de entrecruzamiento, mantener la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento a una temperatura a la que permanecen sin reaccionar; y calentar posteriormente la combinación a una temperatura a la que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, reacciona con el agente de entrecruzamiento. La temperatura a la que el gel termoplástico y el agente de entrecruzamiento reaccionan sustancialmente es cualquier temperatura que permita que existan estos dos ingredientes, opcionalmente en presencia de otros componentes, sin que se produzca entrecruzamiento químico sustancial. En algunas realizaciones, la combinación en suspensión de
- 25 aceite, resina elastómera termoplástica hinchada por el aceite y agente químico de entrecruzamiento fluye con relativa libertad cuando se vierte antes de reaccionar con calor.

- 30 Cuando un gel entrecruzado físicamente reacciona con un agente de entrecruzamiento, el gel resultante se entrecruza químicamente cada vez más. Finalmente, la combinación reacciona suficientemente produciendo un objeto que está entrecruzado químicamente. Después de enfriar, el gel entrecruzado químicamente producirá un objeto termoestable. El objeto termoestable resultante se cura irreversiblemente y puede ser adecuado para temperaturas de servicio elevadas. En algunas realizaciones, el objeto termoestable exhibe un nivel alto de propiedades ignífugas. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, el método de procesamiento de geles produce un gel entrecruzado químicamente con propiedades ignífugas suficientes para pasar el ensayo UL-94.

- 35 La figura 2 muestra un ejemplo de un sistema para fabricar un objeto termoestable con un gel termoplástico hinchado por un aceite y un agente de entrecruzamiento. La suspensión fría se vierte en un tambor que se envía a una localización específica donde se dispensa. Para dispensar la suspensión se puede usar un tambor descargador. La suspensión fluye después a través de una mezcladora estática caliente. En esta realización, simultáneamente la mezcladora estática caliente calienta al gel y mezcla completamente la composición que comprende el gel y el agente de entrecruzamiento. El gel fundido caliente mezclado se introduce después en un moldeador por inyección para moldear piezas.
- 40

- 45 En una realización, el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, y el agente de entrecruzamiento se mantienen en una suspensión fría. En dichas realizaciones, por lo menos una porción del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y por lo menos una porción del agente de entrecruzamiento están en forma sólida y existen juntos en una mezcla con un líquido adecuado. En otra realización, el agente de entrecruzamiento es un líquido a la temperatura a la que permanece sustancialmente sin haber reaccionado con el gel elastómero termoplástico hinchado por un aceite. Son adecuadas diversas temperaturas y condiciones basadas en las propiedades del agente de entrecruzamiento, gel elastómero termoplástico y otros componentes. En una realización, la suspensión fría se mantiene a temperatura ambiente. En otra realización, la suspensión fría se mantiene entre 15 y 40°C. En otra realización, la suspensión fría se mantiene entre 60 y 100°C durante un período de tiempo corto. En otra realización, la suspensión fría se mantiene entre 160 y 800°C durante un período de tiempo más corto. En otra realización, la suspensión fría se mantiene durante un período de tiempo a temperatura ambiente y después se mezcla a 175°C. Durante todo el tiempo el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, y el agente de entrecruzamiento permanecen sustancialmente sin haber reaccionado. En otra realización, la suspensión fría se mezcla a una temperatura entre 140 y 200°C. En otra realización, la suspensión fría se mantiene sustancialmente sin haber reaccionado y se mezcla a una temperatura entre 160 y 180°C. En otras realizaciones, la suspensión fría pasa a través de varias zonas de calentamiento donde se mezcla pero permanece sin haber reaccionado sustancialmente.
- 55

- 60 En algunas realizaciones, la etapa de calentamiento se realiza simultáneamente con una etapa de mezclado. En otras realizaciones, la etapa de calentamiento origina un gel fundido caliente. En otras realizaciones, la etapa de calentamiento va precedida por la etapa de mezclado. En una realización, el calentamiento y el mezclado se realizan

en una mezcladora estática caliente. Se puede usar cualquier mezcladora estática caliente adecuada para mezclar y calentar los materiales descritos en la presente memoria. Por ejemplo, hay disponibles mezcladoras estáticas de Henschel, Becton-Dickenson, Sulzer Corporation y Koflo Corporation.

En la etapa de calentamiento, la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento se calientan a una temperatura a la que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, reacciona con el agente de entrecruzamiento. Por ejemplo, en una realización, la combinación se calienta hasta por lo menos 200°C. En otra realización, la combinación se calienta hasta por lo menos 240°C. Son adecuadas diversas temperaturas y condiciones basadas en las propiedades del agente de entrecruzamiento, gel elastómero termoplástico y otros componentes.

En una realización, la combinación calentada de gel elastómero termoplástico reticulado físicamente, hinchado por un aceite, y el agente de entrecruzamiento se transfieren a un moldeador por inyección. En estas realizaciones, el moldeador por inyección se usa para formar un objeto termoestable entrecruzado químicamente. En otras realizaciones, el gel fundido se vierte en una pieza o en un molde.

Geles elastómeros termoplásticos entrecruzados físicamente, hinchados por un aceite

El gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, incluye por lo menos un grupo funcional configurado para entrecruzarse químicamente en presencia de un agente de entrecruzamiento. Por ejemplo, el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, puede tener disponibles acilos, hidroxilos, sulfhidrilos, aminos, carboxilos, anhídridos y ácidos carboxílicos.

En una realización, el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, es un copolímero de bloques estirénicos entrecruzado físicamente. El gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, puede ser cualquier polímero configurado, como KRATON MD6684, KRATON RP6684, KRATON FG190, KRATON FG1924, KRATON RP6670, KRATON 1901, KRATON 1901X, KRATON B 51-4, KRATON FG 120LX, KRATON FG 1652, KRATON FG 19, KRATON FG 1900X, KRATON FG1901, KRATON FG 1901X, KRATON FG 1901X951, KRATON FG 1921X, KRATON FG 1924, KRATON FG 1924X, KRATON FG 1961X, KRATON G 1901, KRATON G 1901X, KRATON G 1901X2, KRATON G 1921, KRATON GRP 6627, KRATON KG 1901, KRATON M 1923, KRATON MB 1000, KRATON RP 6509, KRATON RP 6510, KRATON RP 6543 Y KRATON RP 6562 (disponibles de Kraton Polymers, Houston, Texas) y Asahi M 1913, M 1943 y M 1953 (disponibles de Asahi Chemical Industry Co. Ltd., Tokyo, Japón).

En otra realización, el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, incluye anhídrido maleico injertado al copolímero de bloques. Los grupos funcionales maleicos son ejemplos de grupos funcionales configurados para entrecruzarse durante el procesamiento del gel. Estos geles elastómeros termoplásticos entrecruzados físicamente, hinchados por un aceite, están configurados particularmente para entrecruzarse con un agente de entrecruzamiento del tipo de di- y poliaminas, así como con compuestos organometálicos de aluminio, titanio y otros metales. En algunas realizaciones, el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, incluye por lo menos un grupo funcional configurado para entrecruzarse químicamente con un agente de entrecruzamiento del tipo de di- y poliaminas.

En otro ejemplo, los grupos funcionales maleinizados de un SEBS modificado por anhídrido maleico están configurados para entrecruzarse. Sin estar ligado por ninguna teoría, se cree que el entrecruzamiento químico de los tribloques de SEBS en los bloques de etileno-butileno fortalece más la estructura del gel (véase la figura 3). El entrecruzamiento químico producido puede subir su temperatura de reblandecimiento (véase la figura 4).

En la técnica se conocen métodos de preparar copolímeros de bloques con grupos funcionales maleinizados. muchos de estos copolímeros de bloques se pueden adquirir comercialmente. Por ejemplo, en el documento EP 0879832A1 se describen copolímeros de bloques con grupos funcionales maleinizados. Se pueden adquirir comercialmente SEBS ilustrativos modificados por anhídrido maleico de Kraton Polymers (Houston, Texas) como KRATON FG1901 (polímero de SEBS que tiene un contenido de poliestireno de aproximadamente 20% en peso y un contenido de anhídrido maleico injertado de aproximadamente 1,4-2,0% en peso, y KRATON FG 1924 G (polímero de SEBS con aproximadamente 13% en peso de poliestireno y un contenido de anhídrido maleico injertado de aproximadamente 0,7-1,3% en peso), y KRATON MD 6684 CS (polímero de SEBS que tiene un contenido de poliestireno de aproximadamente 30% en peso y un nivel de anhídrido maleico de aproximadamente 1,0% en peso), y KRATON MD6670. Se pueden adquirir comercialmente SEBS ilustrativos modificados por anhídrido maleico de Asahi Chemical Industry Co. Ltd. (Tokyo, Japón). bajo el nombre comercial registrado M-1911 (nivel de anhídrido maleico de aproximadamente 3,0% en peso), M-1913 (nivel de anhídrido maleico de aproximadamente 2,0% en peso) y M-1943.

En una realización, el SEBS modificado por anhídrido maleico es KRATON MD6684CS. En otra realización, el SEBS modificado por anhídrido maleico se selecciona del grupo que consiste en KRATON FG1901, KRATON FG 1924G, KRATON MD 6684 CS y KRATON MD 6670. En otra realización, el SEBS modificado por anhídrido maleico tiene un nivel de anhídrido maleico entre 1,0 y 3,0% en peso.

Los geles termoplásticos entrecruzados físicamente, hinchados por un aceite, pueden ser geles hinchados con un aceite reblandecedor. En otras realizaciones, los geles termoplásticos entrecruzados físicamente, hinchados por un aceite, son polímeros descritos en la solicitud de patente asignada comúnmente, pendiente de tramitación, titulada "Crosslinked Flame Retardant Thermoplastic Elastomer Gels" (expediente número TY-00059-US), presentada el mismo día que esta solicitud.

Agentes de entrecruzamiento

El método incluye un agente de entrecruzamiento que pueda entrecruzar químicamente un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite. El entrecruzamiento se consigue con un agente de entrecruzamiento. Se puede utilizar cualquier agente de entrecruzamiento capaz de reaccionar con las regiones de bloques duros y blandos funcionalizados. En una realización, el agente químico de entrecruzamiento implica entrecruzamiento iónico. En otras realizaciones, el entrecruzamiento químico implica entrecruzamiento covalente.

En una realización, el agente de entrecruzamiento es una sal metálica. En otra realización, el agente de entrecruzamiento es acetilacetato de aluminio. En otras realizaciones, el agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en acetilacetato de aluminio, acetilacetato de cinc, acetilacetato de titanio, acetilacetato de circonio y mezclas de estos compuestos. En una realización, el agente de entrecruzamiento es una sal de aluminio del ácido acético. Por ejemplo, el agente de entrecruzamiento puede ser un triacetato de aluminio $[\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$, diacetato de aluminio $[\text{HO}(\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2)_3]$ o monoacetato de aluminio $[(\text{HO})_2\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$. En otra realización, el agente de entrecruzamiento es titanato de tetra(2-etilhexilo).

En otras realizaciones, el agente de entrecruzamiento es un agente de entrecruzamiento del tipo de aminas. En otras realizaciones, la amina usada como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en una amina orgánica, una diamina orgánica y una poliamina orgánica. En otras realizaciones, la amina usada como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en etilendiamina; 1,2- y 1,3-propilendiamina; 1,4-diaminobutano; 2,2-dimetilpropano-1,3-diamina; 1,6-diaminohexano; 2,5-dimetilhexano-2,5-diamina; 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diamina; 8-diaminooctano; 1,10-diaminododecano; 1,11-diaminoundecano; 1,12-diaminododecano; 1-metil-4-(aminoisopropil)ciclohexil-1-amina; 3-aminometil-3,5,5-trimetilciclohexil-1-amina; 1,2-bis(aminometil)ciclobutano; p-xililenodiamina; 1,2- y 1,4-diaminociclohexano; 1,2-, 1,4- 1,5- y 1,8-diaminododecalina; 1-metil-4-aminoisopropilciclohexil-1-amina; 4,4'-diaminodidiciclohexilo; 4,4'-diaminodidiciclohexilmetano; 2,2'-(bis-4-aminociclohexil)propano; 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodidiciclohexilmetano; 1,2-bis(4-aminociclohexil)etano; 3,3'-5,5'-tetrametilbis(4-aminociclohexil)metano y -propano; 1,4-bis(2-aminoetil)benceno; bencidina; 4,4'-tiodianilina; dianisidina; 2,4-toluenodiamina; diaminoditiolsulfona; 2,6-diaminopiridina; 4-metoxi-6-metil-m-fenilenodiamina; diaminodifenil éter; 4,4'-bis(o-toluidina); o-fenilenodiamina; metilenobis(o-cloroanilina); bis(3,4-diaminofenil)sulfona; diaminodifenilsulfona; 4-cloro-o-fenilenodiamina; m-aminobencilamina; m-fenilenodiamina; 4,4'-(alquil $\text{C}_1\text{--}\text{C}_6$)dianilina como 4,4'-metilenodianilina; resina de anilina-formaldehído, di-p-aminobenzoato de trimetilenglicol y mezclas de estos compuestos.

En otras realizaciones, la amina usada como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en bis(2-aminoetil)amina, bis(3-aminopropil)amina, bis(4-aminobutilamina), bis(6-aminohexil)amina y mezclas isómeras de dipropilentriamina y dibutilentriamina. En otras realizaciones, la amina usada como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en hexametilendiamina, tetrametilendiamina, dodecanodiamina y mezclas de estos compuestos.

En otras realizaciones, el agente de entrecruzamiento es un poliol. En otras realizaciones, el poliol se selecciona del grupo que consiste en polieterpolioles, poliesterpolioles, derivados ramificados de polieterpolioles (derivados, por ejemplo, de glicerol, sorbitol, xilitol, manitol, glucósidos y 1,3,5-trihidroxibenceno), derivados ramificados de poliesterpolioles (derivados, por ejemplo, de glicerol, sorbitol, xilitol, manitol, glucósidos y 1,3,5-trihidroxibenceno), polioles basados en ortoftalatos, polioles basados en etilenglicoles y poliesterpolioles alifáticos y aromáticos basados en dietilenglicoles. En otras realizaciones, el poliol usado como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietanolamina, trietanolamina, N,N,N',N'-[tetrakis(2-hidroxietil)etilendiamina] y N,N-dietanolanilina. En otras realizaciones, el poliol usado como agente de entrecruzamiento se selecciona del grupo que consiste en policaprolactonadiol, poli(propilenglicol), poli(etilenglicol), poli(tetrametilenglicol) y poli(butadienglicol) y sus derivados o copolímeros.

Ingredientes opcionales

Inhibidores

La temperatura a la que se puede mantener el gel y el agente de entrecruzamiento dependerá de las propiedades del gel y del agente de entrecruzamiento, así como de cualesquiera ingredientes adicionales. Por ejemplo, se puede añadir una cantidad eficaz de un inhibidor o de una pluralidad de inhibidores que pueden subir la temperatura a la que se mantienen el gel y el agente de entrecruzamiento sin reaccionar sustancialmente. En una realización, el inhibidor es 1,4-petanodiona. En otras realizaciones, el inhibidor se selecciona del grupo de fenotiazina, éter metílico de hidroquinona, N,N-diethylhidroxiamina, nitrobenzono, di-terc-butilcatecol, hidroquinona, p-aminofenol, fosfato de di(2-etilhexil)octilfenilo, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxitolueno, azul de metileno y mezclas de estos compuestos.

10

En una realización, el catalizador de carbonización es un polifosfato amónico que tiene la siguiente fórmula:



20

25

30

35

Aceites reblandecedores

40

7

aceite reblandecedor es un aceite aromático. En una realización adicional, el aceite reblandecedor es una mezcla de diferentes tipos de aceites.

En una realización, el aceite reblandecedor es una poli(α -olefina). Las poli(α -olefinas) son fluidos de hidrocarburos sintéticos hidrogenados usados en un gran número de aplicaciones de automoción, industriales y otras aplicaciones. Las poli(α -olefinas) DURASYN están autorizadas para usarlas como componentes de artículos no alimentarios y se consideran no tóxicas. La poli(α -olefina) DURASYN 148 es un fluido basado en hidrocarburos totalmente hidrogenados sintetizados producidos a partir de materiales de alimentación compuestos de α -olefinas lineales C₁₂ y disponibles de INEOS Oligomers, Houston, Texas.

En la técnica se conocen otros aceites reblandecedores adecuados y otros se describen en el documento EP 0879832A1. En otra realización, el aceite reblandecedor es un aceite mineral blanco. Un aceite mineral ilustrativo disponible comercialmente es HYDROBRITE 380 PO (Sonneborn).

Agentes de expansión

El gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, puede incluir un agente de expansión. Al calentarlo, el agente de expansión puede generar gases que originarán que el gel se expanda o forme espuma. En una realización, el agente de expansión se selecciona de melanina, cianurato de melanina, borato de melanina y derivados de melanina. En otra realización, el agente de expansión es melanina. Un cianurato de melanina adecuado puede ser suministrado por Budenheim Ibérica Comercial S. A. bajo el nombre comercial registrado BUDIT 315 o por Ciba Geigy bajo el nombre comercial registrado MELAPUR.

Estabilizadores

En algunas realizaciones, los geles contienen un estabilizador. Los estabilizadores incluyen antioxidantes, absorbentes/estabilizadores de luz y de radiaciones UV, estabilizadores térmicos, desactivadores de metales, eliminadores de radicales libres, negro de carbono y agentes antifúngicos.

En una realización, el estabilizador es un éster de un fenol trabado. Se pretende que el término “éster de un fenol trabado”, usado para definir uno de los componentes, abarque compuestos basados en un núcleo de fenol trabado (una estructura fenólica bordeada por dos grupos orto de trabado estérico, como t-butilo) que contiene un sustituyente éster, como $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OR}$, en el que R puede ser un alquilo de cadena larga, como C₁₆–C₁₈. En una realización, el estabilizador es 3,5-di-terc-butil-4-hidroxycinamato de octadecilo, disponible comercialmente de Ciba Geigy como IRGANOX 1076. En otras realizaciones, se usa más de un estabilizador. Por ejemplo, en una realización, el gel contiene una mezcla de IRGANOX 1076, IRGANOX B225 (Ciba). TINUVIN 327 (Ciba) y METASOL TK-100 (Lanxess).

Copolímeros adicionales de bloques estirénicos

En la técnica se conocen muchos copolímeros de bloques estirénicos y hay disponibles comercialmente muchos copolímeros de bloques. Copolímeros ilustrativos disponibles comercialmente de bloques estirénicos hidrogenados incluyen los copolímeros dibloques de poliestireno-poli(etileno-propileno) disponibles de Kraton Polymers como KRATON G1701 y G1702; los copolímeros tribloques de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno disponibles de Kraton Polymers como KRATON G1641, G1650, G1651, G1654, G1657, G1726, G4609, G4610, GRP-6598, RP-6924, MD-6932M, MD-6933 y MD-6939; los copolímeros tribloques de poliestireno-poli(etileno-butileno-estireno)-poliestireno (S-EB/S-S) disponibles de Kraton Polymers como KRATON RP-6935 y RP-6936, los copolímeros tribloques de poli(etileno-propileno)-poliestireno disponibles de Kraton Polymers como KRATON G1730; el copolímero tribloques de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno que comprende 67% en peso de poliestireno, disponible de Asahi Kasei Elastomer como TUFTEC H1043; el copolímero tribloques de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno que comprende 42 por ciento en peso de poliestireno, disponible de Asahi Kasei Elastomer como TUFTEC H1051; los copolímeros tribloques de poliestireno-poli(butadieno-butileno)-poliestireno disponibles de Asahi Kasei Elastomer como TUFTEC P1000 y 1000; el copolímero tetrabloques de poliestireno-polibutadieno-poli(estireno-butadieno)-polibutadieno disponible de Asahi Kasei Elastomer como S.O.E.-SS L601; el copolímero tribloques de poliestireno-poli(etileno-butileno)-poliestireno que comprende aproximadamente 60% en peso de poliestireno, disponible de Kuraray como SEPTON S8104; los copolímeros tribloques de poliestireno-poli(etileno-etileno/propileno) disponibles de Kuraray como SEPTON[®] S4044, S4055, S4077 y S4099; y el copolímero tribloques de poliestireno-poli(etileno-propileno)-poliestireno que comprende aproximadamente 65% en peso de poliestireno, disponible de Kuraray como SEPTON[®] S2104. Se pueden usar mezclas de dos o más copolímeros de bloques. Copolímeros ilustrativos disponibles comercialmente de bloques no hidrogenados incluyen los polímeros de la serie Kraton D, incluidos KRATON D1101 y D1102, de Kraton Polymers, y los copolímeros telebloques radiales de estireno-butadieno disponibles, por ejemplo, como K-RESIN KR01, KR03, KR05 y KR10 y comercializados por Chevron Phillips Chemical Company. En otra realización, el copolímero de bloques estirénicos es una mezcla de un copolímero de bloques SEBS de alta viscosidad en estado fundido y un copolímero de bloques SEBS funcionalizado.

Otros componentes opcionales

Las composiciones y métodos no se limitan a los tipos de componentes enumerados en la presente memoria. En las composiciones usadas de acuerdo con los métodos descritos también se pueden incluir otros componentes comunes. Por ejemplo, las composiciones pueden incluir agentes colorantes, cargas, dispersantes, mejoradores de la fluidez, plastificantes y/o agentes deslizantes.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se puede usar el sistema de la figura 2 para fabricar un objeto termoestable con un gel termoplástico hinchado por un aceite y un agente de entrecruzamiento. Usando una mezcladora Henschel se prepara una suspensión a temperatura ambiente del aceite reblandecedor, copolímeros de bloques, estabilizadores y aditivos ignífugos. Después se vierte la suspensión fría en un tambor. El tambor se envía a una localización específica para dispensar la suspensión. Para dispensar la suspensión se usa un descargador del tambor con un rodillo a temperatura ambiente. Después se hace circular la suspensión a través de una mezcladora estática. En esta configuración, simultáneamente la mezcladora estática calienta el gel y mezcla completamente la composición que comprende el gel y el agente de entrecruzamiento. El gel fundido caliente mezclado se introduce después en un moldeador por inyección para formar piezas moldeadas.

Ejemplo 2

De acuerdo con los métodos descritos se puede procesar el siguiente gel ignífugo, en el que se dan los porcentajes como porcentajes en peso de la composición total del gel.

	% en peso
KRATON MD6684 CS	2
KRATON G1701	5
Composición estabilizadora	1
DURASYN 148	52
Mezcla ignífuga	40

Se prepara un gel ignífugo de la manera siguiente. Se prepara una mezcla ignífuga de polifosfato amónico, FR CROS C60 de Budenheim (Zaragoza, España), melanina (Sigma Aldrich) y pentaeritritol (CHARMOR PM40 Perstorp) en una proporción de 3:1:1. La composición estabilizadora estaba compuesta de IRGANOX 1076 (Ciba), IRGANOX B225 (Ciba), TINUVIN 327 (Ciba) y METASOL TK-100 (Lanxess) en una proporción de 1:1:1:0,12. El gel resultante tenía una dureza de aproximadamente 20 g, medida usando un analizador de textura. El gel resultante también es estable termomecánicamente a temperaturas de servicio elevadas (aproximadamente 120°C). Las propiedades ignífugas se midieron usando el ensayo UL-94 de Underwriters Laboratory. Se encontró que el gel resultante era altamente ignífugo (V-0 en el ensayo de combustión vertical UL-94).

Ejemplo 3

De acuerdo con los métodos descritos se puede procesar el siguiente gel ignífugo, en el que se dan los porcentajes como porcentajes en peso de la composición total del gel.

	% en peso
KRATON MD6684 CS	3
KRATON G1701	2
Composición estabilizadora	0,78
HYDROBRITE 380 PO	44,22
Mezcla ignífuga	50

La composición estabilizadora estaba compuesta de IRGANOX 1076 (Ciba), IRGANOX B225 (Ciba), TINUVIN 327 (Ciba) y METASOL TK-100 (Lanxess) en una proporción de 1:1:1:0,12. Se encontró que el gel resultante era altamente ignífugo (V-0 en el ensayo de combustión vertical UL-94).

REIVINDICACIONES

1. Un método de procesado de un gel termoplástico entrecruzado a temperatura elevada, que comprende:

combinar

- 5 (a) Un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, que comprende por lo menos un grupo funcional configurado para entrecruzarse químicamente en presencia de un agente de entrecruzamiento, y
- (b) un agente de entrecruzamiento;

mezclar la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento;

- 10 mantener la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento en una suspensión fría a una temperatura a la que permanecen sustancialmente sin reaccionar;

calentar posteriormente la combinación con una mezcladora estática caliente a una temperatura a la que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado en un aceite, reacciona con el agente de entrecruzamiento formando un gel fundido caliente; y

transferir el gel fundido caliente a un moldeador por inyección o a una pieza de moldeo.

- 15 2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, comprende SEBS modificado por anhídrido maleico o un polímero modificado por un ácido carboxílico.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, comprende además un catalizador de carbonización.

- 20 4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el catalizador de carbonización es un polifosfato amónico recubierto.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, comprende además un formador de carbón, preferiblemente pentaeritritol.

- 25 6. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de entrecruzamiento comprende una sal metálica.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el agente de entrecruzamiento se selecciona de acetilacetato de aluminio, acetilacetato de cinc, acetilacetato de titanio y acetilacetato de circonio.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, comprende además un agente de expansión, preferiblemente melanina.

- 30 9. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el agente de entrecruzamiento es un líquido antes de la etapa de calentamiento de la mezcla.

10. El método de acuerdo con la reivindicación 9, en el que el agente de entrecruzamiento es tetraetilenpentamina.

11. El método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, comprende

- 35 (i) un catalizador de carbonización,
- (ii) un formador de carbón,
- (iii) un agente de expansión,
- (iv) SEBS modificado por anhídrido maleico,
- (v) un aceite reblandecedor y
- 40 (vi) por lo menos un estabilizador.

12. El método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el gel fundido caliente se conforma en el molde en un objeto termoestable entrecruzado químicamente con propiedades ignífugas suficientes para pasar el ensayo UL-94.

combinar:

- (a) un gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, que comprende por lo menos un grupo funcional configurado para entrecruzarse químicamente en presencia de un agente de entrecruzamiento.
- (b) un agente de entrecruzamiento.

mantener la combinación del gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente y el agente de entrecruzamiento a una temperatura a la que permanecen sin reaccionar sustancialmente.



calentar posteriormente la combinación a una temperatura a la que el gel elastómero termoplástico entrecruzado físicamente, hinchado por un aceite, reacciona con el agente de entrecruzamiento

FIG.1

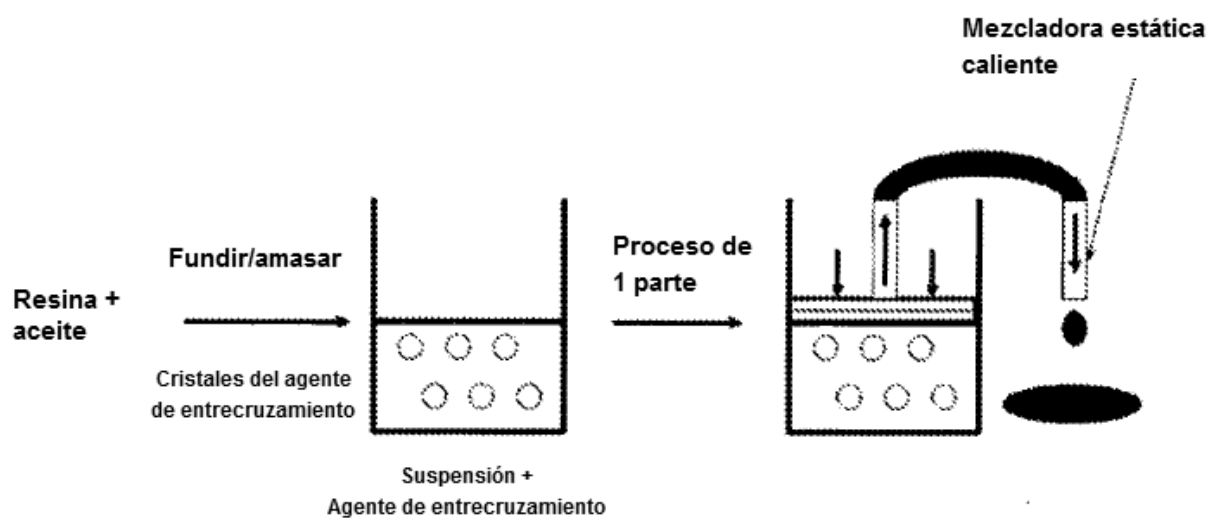


Fig. 2

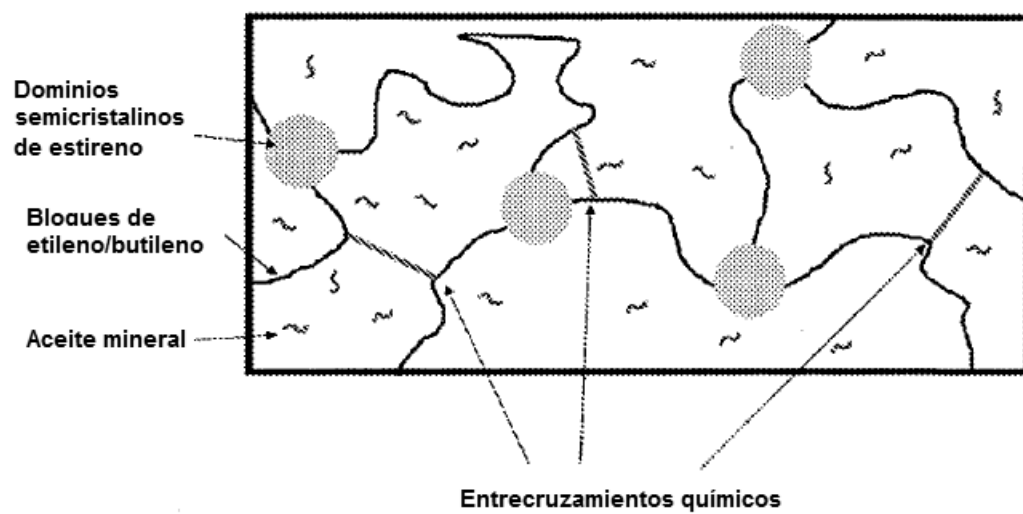


Fig. 3

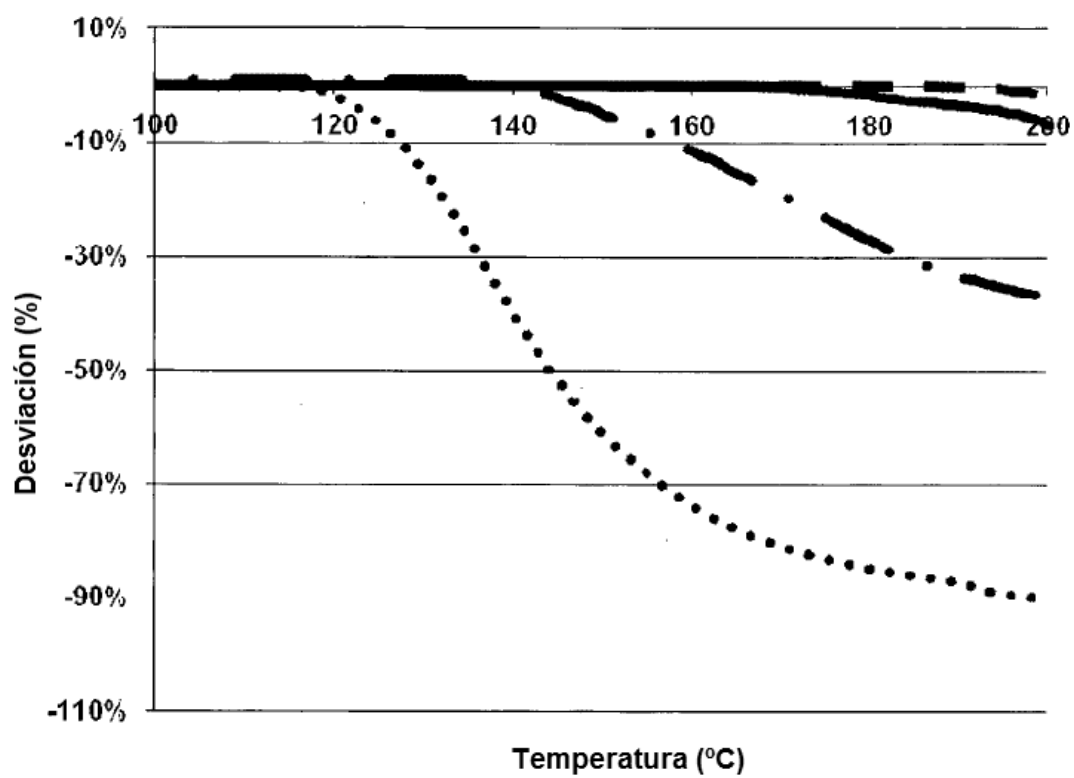


Fig. 4