

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 699 699**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08L 25/08** (2006.01)  
**C08L 33/00** (2006.01)  
**C08L 83/00** (2006.01)  
**C08K 3/04** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08L 75/04** (2006.01)  
**C08G 77/12** (2006.01)  
**C08G 77/20** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.08.2015 PCT/EP2015/068489**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.02.2016 WO16023914**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.08.2015 E 15750413 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3180389**

54 Título: **Elastómeros termoplásticos de silicona poliuretano**

30 Prioridad:

**12.08.2014 EP 14306269**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**12.02.2019**

73 Titular/es:

**MULTIBASE SA (100.0%)  
Z.I. Chartreuse-Guiers  
38380 St. Laurent du Pont, FR**

72 Inventor/es:

**BOUCARD, SYLVAIN y  
GRADELET, YANN**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 699 699 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 de silicona poliuretano

5 Esta invención se refiere a composiciones elastoméricas termoplásticas que comprenden una mezcla de un polímero de uretano termoplástico y una composición de silicona y a un procedimiento para formar una composición elastomérica termoplástica vulcanizada. En un aspecto, la invención se refiere al uso de tal composición elastomérica termoplástica para formar un artículo que se puede llevar puesto destinado a estar en contacto con la piel del portador cuando lo usa y a un artículo que se puede llevar puesto formado con la composición elastomérica termoplástica.

10 En un aspecto, la invención se refiere al uso de tal composición elastomérica termoplástica para formar piezas de automóviles estéticas y funcionales tales como pomos de cambios de marchas, conectores del cinturón del asiento, alfombrillas interiores, cubiertas protectoras del airbag, fundas de tableros de instrumentos y de reposabrazos; para formar piezas de electrodomésticos como empuñaduras de tacto suave en dispositivos que se agarran con la mano; para formar dispositivos médicos, artículos deportivos y piezas de caucho en general; que requieren propiedades ergonómicas, táctiles y estéticas duraderas junto con estabilidad y baja capacidad de teñido cuando se exponen a los productos químicos más usados comúnmente y rendimientos mecánicos y resistencia al rayado y a la abrasión altos.

15 La composición elastomérica termoplástica según la invención se puede usar para fabricar piezas o componentes para aplicaciones en automóviles, electrodomésticos, electrónica, electrónica portátil, eléctricas, de comunicación y médicas, en las cuales se pueden buscar, de manera simultánea, rendimientos de suficiente tacto y sensibilidad, resistencia al rayado y a estropearse, resistencia química y resistencia al teñido y rendimiento mecánico.

Los silanos y los siloxanos son compuestos que contienen silicio.

Un silano es un compuesto derivado de  $\text{SiH}_4$ . Con frecuencia, un silano contiene al menos un enlace Si-C. Habitualmente, un silano tiene solo un átomo de Si.

Un siloxano es un compuesto que tiene al menos un enlace Si-O.

25 Un polisiloxano tiene varios enlaces Si-O-Si que forman una cadena polimérica, en la cual la unidad de repetición es  $-(\text{Si-O})-$ . A veces se denomina siliconas a los organopolisiloxanos. Un organopolisiloxano contiene unidades de repetición  $-(\text{Si-O})-$  en las que al menos un átomo de Si lleva al menos un grupo orgánico. Aquí "orgánico" significa que tiene al menos un átomo de carbono. Un grupo orgánico es un grupo químico que comprende al menos un átomo de carbono.

30 Un polisiloxano contiene grupos terminales y grupos colgantes. Un grupo terminal es un grupo químico situado en un átomo de Si que está en un extremo de la cadena polimérica. Un grupo colgante es un grupo situado en un átomo de Si que no está en el extremo de la cadena polimérica.

35 Un polímero es un compuesto que contiene unidades de repetición que forman típicamente al menos una cadena polimérica. Un polímero puede ser un homopolímero o un copolímero. Un homopolímero es un polímero que está formado de un único tipo de monómero. Un copolímero es un polímero formado a partir de al menos dos monómeros. Un polímero se denomina polímero orgánico cuando las unidades de repetición contienen átomos de carbono.

40 Algunos polímeros son termoestables: una vez que se han enfriado y endurecido, estos polímeros mantienen sus formas y no pueden volver a su forma original. Otros polímeros son termoplásticos: pueden ablandarse cuando se calientan y volver a su forma original.

Una reacción de reticulación es una reacción en la que una o más moléculas, siendo al menos una de ellas un polímero, se unen entre sí para endurecer o "curar" el polímero. Un reticulador es un compuesto capaz de producir una reacción de reticulación de un polímero.

45 Una goma se hace habitualmente con un polímero de alto peso molecular. Una goma toma la forma de un fluido que tiene alta viscosidad. Típicamente, una goma tiene una viscosidad de al menos 100 mPa·s a 25 °C. Una goma puede tener una viscosidad de hasta 2000 mPa·s a 25 °C o incluso más.

El enlace uretano es el enlace  $-\text{NH}-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$ . Un polímero de uretano se denomina también poliuretano.

50 Un elastómero, denominado en ocasiones caucho, es un polímero que tiene tanto viscosidad como elasticidad. Los elastómeros termoplásticos (TPE por sus siglas en inglés) son materiales poliméricos que poseen propiedades tanto plásticas como elásticas. Tienen propiedades mecánicas elastoméricas, pero, a diferencia de los cauchos termoestables convencionales, pueden reprocesarse a temperaturas elevadas. Esta capacidad de reprocesado es una ventaja importante de los TPE respecto de los cauchos reticulados químicamente puesto que permite el reciclado de piezas fabricadas, lo que implica una reducción considerable de desperdicios.

En general, se conocen dos tipos principales de elastómeros termoplásticos. Los elastómeros termoplásticos copolímeros de bloques contienen segmentos de plástico “duros” que tienen un punto de fusión o temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente, así como segmentos poliméricos “blandos” que tienen una temperatura de transición o un punto de fusión considerablemente por debajo de la temperatura ambiente. En estos sistemas, los segmentos duros se agregan para formar microfases separadas y actúan como reticuladores físicos de la fase blanda, proporcionando un carácter elástico a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas, los segmentos duros se funden o ablandan y permiten que el copolímero fluya y se procese como una resina termoplástica corriente.

De manera alternativa, un elastómero termoplástico considerado como una simple mezcla (mezcla física) se puede obtener mezclando de manera uniforme un componente elastomérico con una resina termoplástica. Cuando el componente elastomérico se reticula también durante la mezcla, se produce como resultado un elastómero termoplástico conocido en la técnica como vulcanizado termoplástico (TPV, por sus siglas en inglés). Puesto que la fase elastomérica reticulada de un TPV es insoluble y no es capaz de fluir a temperatura elevada, los TPV presentan generalmente una resistencia mejorada a los aceites y disolventes así como una deformación permanente por compresión reducida respecto de las mezclas simples.

Típicamente, un TPV se forma mediante un proceso conocido como vulcanización dinámica, en el que el elastómero y la matriz termoplástica se mezclan y el elastómero se endurece con la ayuda de un agente de reticulación y/o un catalizador durante el proceso de mezcla. En la técnica se conoce una cantidad de tales TPV, incluyendo algunos en los que el componente elastomérico reticulado puede ser un polímero de silicona mientras que el componente termoplástico es un polímero orgánico, que no es una silicona (es decir, un vulcanizado de silicona termoplástico, o TPSiV, por sus siglas en inglés).

El documento de la patente de Estados Unidos 6759487 describe una composición termoplástica reprocesable que comprende un polímero de poliuretano termoplástico y un elastómero de silicona en una proporción en peso de 95:5 a 15:85. El elastómero de silicona es el producto de reacción de vulcanización dinámica de una goma de tipo diorganopolisiloxano, un relleno o carga de refuerzo, un compuesto de organohidrurosilicio y un catalizador de hidrosilación. Hemos encontrado que tales límites no permiten conseguir una composición elastomérica termoplástica capaz de formar un artículo que se pueda llevar puesto destinado a estar en contacto con la piel del usuario cuando se usa. Como consecuencia de ello, la presente invención describe un intervalo más estrecho de formulación (A) respecto de (B) capaz de proporcionar superiores resistencia a la abrasión y al rayado y resistencia química. Además, la presente invención subraya y destaca la necesidad de una selección específica del polímero de base (A).

El documento de la patente de Estados Unidos 6153691 describe la preparación de un elastómero termoplástico mezclando una resina termoplástica, un diorganopolisiloxano terminado en silanol, un compuesto de organohidrurosilicio y un catalizador de condensación, y endureciendo dinámicamente el diorganopolisiloxano. El documento de la patente europea EP 2380 933 describe la preparación de un elastómero termoplástico mediante inyección lateral de dos partes de un prepolímero de silicona líquida, una parte que comprende un catalizador y la otra parte reticulador SiH para conseguir la reticulación de la silicona. El método de preparación descrito en la presente invención se basa en el uso de 3 productos de silicona por separado: una base de silicona (B1), una organohidrurosilicona (B2) y un catalizador de hidrosililación (C).

Hemos encontrado, según la invención, que ciertas composiciones termoplásticas que comprenden un polímero de uretano termoplástico y un elastómero de silicona, que tienen proporciones particulares de silicona a polímero de uretano y de relleno de refuerzo a silicona, tienen un tacto suave para la piel, deseable, y una buena resistencia al rayado y resistencia química cuando se usan en contacto prolongado con la piel humana.

Una composición elastomérica termoplástica según la invención comprende una mezcla de (A) un polímero orgánico termoplástico que comprende un polímero de uretano y (B) una composición de silicona que comprende: (B1) una base de silicona que comprende: (B1a) una goma de diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 grupos alquenoilo por molécula y (B1b) de 1 a 50 % en peso, respecto del peso de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) de un relleno de refuerzo, y (B2) un compuesto de organohidruro de silicona que contiene un promedio de al menos 2 grupos hidrógeno unidos por silicio por molécula y (C) un catalizador de hidrosililación, en el que la proporción en peso del polímero orgánico termoplástico (A) a la composición de silicona (B) está en el intervalo 55:45 a 80:20.

Un artículo que se puede llevar puesto según la invención, tal como una pulsera o un soporte almohadillado protector para gafas de sol, gafas de lectura o productos de electrónica que se pueden llevar puestos, se forma con la composición elastomérica termoplástica descrita previamente.

La invención incluye el uso de la composición elastomérica termoplástica descrita previamente para formar un artículo que se puede llevar puesto destinado a estar en contacto con la piel del portador cuando se usa.

El procedimiento según la invención para formar un elastómero termoplástico vulcanizado comprende poner en contacto (A) un polímero de uretano termoplástico, (B1) una base de silicona que comprende: (B1a) una goma de

diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 grupos alqueno por molécula y (B1b) de 1 a 50 % en peso, respecto del peso de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) de un relleno de refuerzo, (B2) un compuesto de organohidruro de silicona que contiene un promedio de al menos 2 grupos hidrógeno unidos por silicio por molécula y (C) un catalizador de hidrosililación, de forma que la proporción en peso del polímero orgánico termoplástico (A) al peso total de la base de silicona (B1) y del compuesto de organohidruro de silicona (B2) está en el intervalo 55:45 a 80:20.

El polímero de uretano termoplástico puede ser el único polímero orgánico termoplástico (A) presente. Con la expresión polímero orgánico nos referimos a un polímero en el cual al menos 50 % de los átomos de la cadena polimérica son átomos de carbono. El polímero orgánico termoplástico (A) puede comprender, de manera alternativa, de 50 a 100 % en peso de polímero de uretano termoplástico y de 0 a 50 % en peso de otro polímero orgánico termoplástico, el cual puede ser un elastómero termoplástico.

El polímero de uretano termoplástico es generalmente un poliuretano formado a partir de un poliisocianato y un poliol. Típicamente, el poliisocianato es un diisocianato y puede ser aromático, por ejemplo, diisocianato de tolueno, diisocianato de metilendifenilo, diisocianato de p-fenileno o diisocianato de 1,5-naftileno; o alifático, por ejemplo, diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno o 4,4'-metileno-bis(ciclohexil diisocianato); o puede ser un compuesto arílico que contiene grupos isocianato alifáticos como 1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)benzeno. Se pueden usar mezclas de poliisocianatos, por ejemplo, una mezcla de diisocianatos alifáticos y aromáticos.

Típicamente, el poliol es un diol y puede ser un diol polimérico tal como polipropilenglicol, politetrametilenglicol, poliadipato, policaprolactona o policarbonatodiol, o un compuesto de tipo diol, como butano-1,4-diol, hidroquinona, propano-1,3-diol, isosorbida o etilhexanodiol. Se pueden usar mezclas de polioles, por ejemplo una mezcla de un diol polimérico y un diol de bajo peso molecular. El polímero de uretano termoplástico (A) se puede formar a partir de un poliisocianato, un poliol y un compuesto polimerizable a un diol polimérico en presencia de un diol de bajo peso molecular, por ejemplo, una lactona como caprolactona (2-oxeapanona).

El polímero de uretano puede contener enlaces de tipo urea, además de los enlaces uretano. Tal polímero de uretano se puede formar haciendo reaccionar un poliisocianato con una mezcla de un poliol y una poliamina.

Ejemplos de poliuretanos disponibles comercialmente adecuados como el polímero de uretano termoplástico (A) son los poliuretanos termoplásticos formados a partir de diisocianato de metilendifenilo, 1,4-butanodiol y 2-oxeapanona vendidos por la compañía Dow Chemical Company con las marcas registradas "Pellethane 2102-75A" y "Pellethane 2102-80A"; el poliuretano termoplástico formado a partir de diisocianato de metilendifenilo, 1,4-butanodiol y adipato de polibutileno vendido por la compañía Dow Chemical Company con la marca registrada "Pellethane 2355-75A"; los poliuretanos termoplásticos formados a partir de diisocianato de metilendifenilo, 1,4-butanodiol y politetrametilenglicol vendidos por la compañía Dow Chemical Company con las marcas registradas "Pellethane 2103-70A" y "Pellethane 2103-80AE"; los poliuretanos termoplásticos de base copoliéster policaprolactona vendidos por la empresa Lubrizol-Merquinsa con las marcas registradas "Pearlthane 11T80", "Pearlthane 11T85" y "Pearlthane 11T98", "Pearlthane 91T85" y "Pearlthane 91T86", donde las series "Pearlthane 11" y "Pearlthane 91" corresponden, respectivamente, a grupos de productos de diisocianato de base aromática y diisocianato de base alifática; los poliuretanos basados en poliésteres aromáticos vendidos por BASF con las marcas registradas "Elastollan C78A15", "Elastollan S80A15", "Elastollan 688A10N", "Elastollan B80A11", "Elastollan C75A15HPM" y los poliuretanos basados en poliésteres alifáticos vendidos por BASF con la marca registrada "Elastollan®LP 9277" o por Bayer con la marca registrada "DESMOPAN W83085A"; poliuretanos basados en poliéter vendidos por BASF por ejemplo con la marca registrada "Elastollan 1100" y "Elastollan 1180A" y poliuretanos termoplásticos basados en poliésteres aromáticos vendidos por Bayer con las marcas registradas "Texin 985", "Texin 990R" y "Texin DP7-1165" y el poliuretano termoplástico de base de poliéter aromático vendido por Bayer con la marca registrada "Desmopan 385" y poliuretanos poliéster-éter vendidos por Bayer con la marca registrada "DESMOPAN 588 A" para la categoría de diisocianatos aromáticos o "DESMOPAN W85092A" y "DESMOPAN W85085A" para la categoría de diisocianatos alifáticos respectivamente y poliuretanos policarbonato-éter vendidos por Bayer con la marca registrada "Desmopan DP 87040D".

El polímero de uretano termoplástico (A) puede ser no plastificado, pero se puede usar un poliuretano termoplástico plastificado, por ejemplo, los vendidos por BASF con las marcas registradas "Elastollan C60A10W" y "Elastollan C70A10W", que contienen hasta un 35 % de plastificante y hasta un 25 % de plastificante, respectivamente.

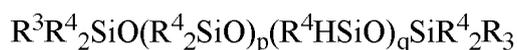
Si el polímero orgánico termoplástico (A) comprende una mezcla de un polímero de uretano termoplástico y otro polímero orgánico termoplástico, ese otro polímero orgánico termoplástico puede ser, por ejemplo, un elastómero no reticulado de base estirénica. El elastómero no reticulado de base estirénica puede ser por ejemplo un copolímero de estireno e isopreno, un copolímero de estireno y butileno, un terpolímero de estireno, etileno y propileno o un terpolímero de estireno, etileno y butileno. Tal elastómero no reticulado de base estirénica puede formar hasta 50 % en peso del polímero orgánico termoplástico (A). El otro polímero orgánico termoplástico puede comprender de manera adicional o alternativa un copolímero de estireno acrílico, es decir, un copolímero de estireno con al menos un monómero acrílico tal como un éster de acrilato o metacrilato o acrilonitrilo. El copolímero de estireno acrílico puede ser por ejemplo un copolímero de acrilonitrilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y estireno. Tal copolímero de estireno acrílico puede formar, por ejemplo, hasta 50 % en peso del polímero orgánico termoplástico

(A). De este modo, el polímero orgánico termoplástico (A) puede comprender de 50 a 100 % en peso de poliuretano termoplástico, de 0 a 50 % en peso de un elastómero no reticulado de base estirénica y de 0 a 20 % de un copolímero de estireno acrílico.

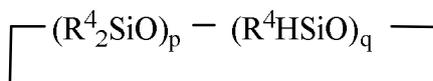
5 Los grupos alqueno de la goma de tipo diorganopolisiloxano (B1a) se pueden ejemplificar con grupos vinilo, hexenilo, alilo, butenilo, pentenilo y heptenilo. Los grupos orgánicos enlazados a silicio en el organopolisiloxano (A) distintos de los grupos alqueno se pueden ejemplificar mediante grupos metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo o grupos alquilo similares; o fenilo, toliilo, xililo o grupos arilo similares.

10 La goma de tipo organopolisiloxano (B1a) puede tener una estructura molecular predominantemente lineal. La goma de tipo organopolisiloxano (B1a) puede comprender por ejemplo un  $\alpha,\omega$ -vinildimetilsiloxi poldimetilsiloxano, un  $\alpha,\omega$ -vinildimetilsiloxi copolímero de unidades metilvinilsiloxano y dimetilsiloxano y/o un  $\alpha,\omega$ -trimetilsiloxi copolímero de unidades metilvinilsiloxano y dimetilsiloxano. Habitualmente, la goma de tipo organopolisiloxano (B1a) tiene una viscosidad de al menos 100 mPa·s a 25 °C, por ejemplo, al menos 300 mPa·s y puede tener una viscosidad de hasta 90000 mPa·s, por ejemplo hasta 70000 mPa·s, Si se desea, la goma de tipo organopolisiloxano (B1a) se puede modificar con una pequeña cantidad de una silicona no reactiva tal como un poldimetilsiloxano terminado con grupos trimetilsililo.

15 El organopolisiloxano (B2) que tiene al menos dos átomos de hidrógeno unidos a Si por molécula puede ser por ejemplo una resina de organosilicio de bajo peso molecular o un polímero de organopolisiloxano, que puede ser lineal o cíclico, de cadena larga o corta. Preferiblemente, el organopolisiloxano (B2) tiene al menos tres hidrógenos enlazados a silicio por molécula que son capaces de reaccionar con el grupo alqueno u otros grupos insaturados alifáticamente de la goma de tipo poliorganosiloxano (B1a). Por ejemplo, el poliorganosiloxano (B2) puede tener la fórmula general



o



25 donde  $R^4$  denota un grupo alquilo o arilo que tiene hasta 10 átomos de carbono y  $R^3$  representa un grupo  $R^4$  o un átomo de hidrógeno, p tiene un valor de 0 a 20 y q tiene un valor de 1 a 70, y hay al menos 2 o 3 átomos de hidrógeno enlazados a silicio presentes por molécula.  $R^4$  puede ser, por ejemplo, un grupo alquilo inferior que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, tal como un grupo metilo. El organopolisiloxano (B2) puede tener por ejemplo una viscosidad de 1 a 150 mPa·s a 25 °C, alternativamente de 2 a 100 mPa·s o de 5 a 60 mPa·s a 25 °C. El grado promedio de polimerización del organopolisiloxano (B2) puede estar, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 400 unidades de siloxano por molécula. Ejemplos de organopolisiloxanos (B2) adecuados son polimetilhidrosiloxanos bloqueados en los extremos con trimetilsiloxano, metilhidrosiloxano bloqueados en los extremos con dimetilhidrosiloxano, copolímeros de dimetilsiloxano y metilhidrosiloxano y tetrametilciclotetrasiloxano. El organopolisiloxano (B2) puede comprender una mezcla de más de uno de estos materiales.

30 La proporción molar de grupos Si-H en el organopolisiloxano (B2) a grupos insaturados alifáticamente en la goma de tipo organopolisiloxano (B1a) es preferiblemente al menos 1:1 y puede ser de hasta 8:1 o 10:1. Por ejemplo, la proporción molar de grupos Si-H a grupos insaturados alifáticamente está en el intervalo de 1,5:1 a 5:1.

35 El relleno de refuerzo (B1b) puede ser, por ejemplo, sílice. La sílice puede ser, por ejemplo, sílice pirogénica, tal como la vendida por la empresa Cabot con la marca registrada Cab-O-Sil MS-75D, o puede ser sílice precipitada. El tamaño de partículas de la sílice está, por ejemplo, en el intervalo de 0,5  $\mu$ m a 20  $\mu$ m y de forma alternativa de 1  $\mu$ m a 10  $\mu$ m. La sílice puede ser sílice tratada producida, por ejemplo, tratando sílice con un silano o con un polisiloxano. El silano o polisiloxano usados para tratar la sílice contienen habitualmente grupos hidrofílicos que se unen a la superficie de la sílice y grupos hidrocarbonados insaturados alifáticamente o grupos hidroxycarbonoxi y/o átomos de hidrógeno unidos a Si.

40 La sílice se puede tratar, por ejemplo, con un alcoxisilano, por ejemplo un silano que comprende al menos un grupo alcoxi unido a un átomo de Si y al menos un grupo alqueno enlazado a un Si o al menos un átomo de hidrógeno unido a un Si. El alcoxisilano puede ser un monoalcoxisilano, un dialcoxisilano o un trialcoxisilano que contiene al menos un grupo hidrocarbonado insaturado alifáticamente tal como un grupo vinilalcoxisilano, por ejemplo, un viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o vinilmetildimetoxisilano. Los grupos alcoxi unidos a Si son fácilmente hidrolizables a grupos silanol que se unen a la superficie de la sílice.

45 De manera alternativa, la sílice se puede tratar con un polisiloxano, por ejemplo, un organopolisiloxano oligomérico, que contiene grupos alqueno unidos a Si y grupos terminales silanol.

La sílice se puede tratar por ejemplo con de 2 % a 60 % en peso, respecto del peso de sílice, de un alcoxisilano que contiene grupos alqueno o de un organopolisiloxano oligomérico que contiene grupos alqueno.

El catalizador de hidrosililación (C) es, preferiblemente, un metal del grupo del platino (grupo VIII de la tabla periódica) o un compuesto suyo. Se prefieren el platino y/o los compuestos de platino, por ejemplo, platino finamente dividido en polvo; un ácido cloroplátinico o una disolución alcohólica de un ácido cloroplátinico; un complejo de olefina de un ácido cloroplátinico; un complejo de un ácido cloroplátinico y un alquenoilsiloxano; un complejo platino-dicetona; platino metálico sobre sílice, alúmina, carbono un portador similar; o un polvo de resina termoplástica que contiene un compuesto de platino. Ejemplos de catalizadores basados en otros metales del grupo del platino son compuestos de rodio, rutenio, iridio o paladio. Por ejemplo, estos catalizadores se pueden representar mediante las fórmulas siguientes:  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$  y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (donde Ph representa un grupo fenilo).

Preferiblemente, el catalizador (C) se usa en una cantidad de 0,5 a 100 partes por millón en peso de metal del grupo del platino, respecto del poliorganosiloxano (B), más preferiblemente de 1 a 50 partes por millón. El catalizador de hidrosililación (C) cataliza la reacción de los grupos alqueno de la goma de tipo organopolisiloxano (B1a) con los grupos Si-H del organopolisiloxano (B2).

El elastómero termoplástico se produce poniendo en contacto el polímero orgánico termoplástico (A) que comprende un polímero de uretano con (B1) una base de silicona que comprende: (B1a) el diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 grupos alqueno por molécula y (B1b) el relleno de refuerzo, (B2) el compuesto de organohidruro de silicona que contiene un promedio de al menos 2 grupos hidrógeno unidos a silicio por molécula y (C) el catalizador de hidrosililación. El polímero orgánico termoplástico (A), la base de silicona (B1), el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se ponen en contacto generalmente a temperatura elevada, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 250 °C. De forma conveniente, se pueden usar temperaturas en el intervalo de 160 °C a 240 °C o alternativamente de 180 °C a 220 °C. La reacción de los grupos alqueno de la goma organopolisiloxano (B1a) con los grupos Si-H del organopolisiloxano (B2) se produce a la vez que la mezcla de la composición de silicona (B) con el polímero orgánico termoplástico (A), produciendo una composición elastomérica termoplástica vulcanizada.

El polímero orgánico termoplástico (A), la base de silicona (B1), el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se mezclan en cualquier dispositivo capaz de dispersar los componentes de silicona de manera uniforme en el polímero de poliuretano termoplástico. Por ejemplo, el polímero orgánico termoplástico (A), la base de silicona (B1), el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se pueden mezclar en un extrusor. El extrusor puede ser un extrusor uniaxial, biaxial o un extrusor multiaxial. Generalmente es adecuado un extrusor de husillos gemelos, en particular uno que tiene una relación longitud / diámetro (L/D) superior a 40. La velocidad del husillo puede ser por ejemplo de 150 a 300 rpm. El tiempo de estancia del polímero orgánico termoplástico (A) y de la base de silicona (B1) en el extrusor puede ser por ejemplo de 30 a 240 segundos.

La base de silicona se puede preparar mezclando previamente la goma de tipo diorganopolisiloxano (B1a) y el relleno de refuerzo (B1b) antes de alimentar la base de silicona (B1) al extrusor o a cualquier otro dispositivo de mezcla, o bien la goma de tipo diorganopolisiloxano (B1a) y el relleno de refuerzo (B1b) se pueden alimentar de forma separada al dispositivo de mezcla. La base de silicona (B1) se puede mezclar con el polímero orgánico termoplástico (A) en la sección de procesamiento inicial del extrusor. El polímero orgánico termoplástico (A) puede, por ejemplo, introducirse en la zona de alimentación principal de un extrusor de doble husillo co-rotativo que funciona a una temperatura suficientemente alta como para fundir el polímero orgánico termoplástico. La base de silicona (B1) se puede añadir a la fase del polímero de olefina ya fundida utilizando por ejemplo una bomba de engranajes. Para mantener la calidad de los alrededores de la zona de trabajo y evitar reacciones laterales, se puede usar un aporte de gas inerte o bien desaeración utilizando un venteo de una sola etapa o un venteo multi-etapa.

El compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se pueden añadir en secciones posteriores del extrusor. El endurecimiento dinámico o vulcanización del diorganopolisiloxano se lleva a cabo durante la etapa de mezcla, típicamente dentro del extrusor, cuando ambos compuestos, el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se han añadido a la composición. El orden de adición del compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) no es crítico. Sin embargo, cualquiera de estos componentes que se añada primero debería dispersarse bien en el polímero de poliuretano termoplástico antes de que se añada el otro componente para iniciar la vulcanización dinámica, mientras se continúa con la mezcla. Alternativamente, el compuesto de organohidruro de silicona (B2) se podría añadir a la composición con la base de silicona (B1). En otra alternativa más, el catalizador de hidrosililación (C) se puede añadir a la composición después de que se hayan mezclado el polímero orgánico termoplástico (A) y la base de silicona (B1) y el compuesto de organohidruro de silicona (B2) se puede añadir posteriormente para iniciar la vulcanización dinámica mientras se continúa mezclando todo.

Se puede usar equipamiento alternativo para mezclar plásticos, por ejemplo, un mezclador interno por lotes, tal como un mezclador de palas en Z o un mezclador de tipo Banbury. Los componentes se pueden mezclar en el orden descrito previamente, dejando un tiempo de mezcla suficiente para que la base de silicona (B1) y el compuesto de

organohidruro de silicona (B2) se dispersen bien en el polímero de poliuretano termoplástico antes de añadir el catalizador de hidrosililación para iniciar la vulcanización dinámica.

5 Otros componentes adicionales pueden estar presentes en las composiciones elastoméricas termoplásticas de la invención para obtener las propiedades deseadas de procesado o rendimiento en el elastómero termoplástico. Entre tales componentes adicionales pueden incluirse, por ejemplo, aceites minerales ablandadores, plastificantes, otros rellenos minerales, pigmentos, colorantes, modificadores de la viscosidad, estabilizantes, lubricantes y/o flexibilizantes.

10 Los aceites minerales son generalmente destilados de petróleo que incluyen compuestos que tienen de 15 a 40 átomos de carbono, por ejemplo, aceite blanco, parafina líquida o un aceite nafténico. Si se emplea, el aceite mineral se puede, por ejemplo, mezclar previamente con el polímero orgánico termoplástico (A). El aceite mineral puede estar presente por ejemplo en una cantidad de 0,5 a 20 % en peso, respecto del peso del polímero orgánico termoplástico (A).

15 Los plastificantes pueden estar presentes en combinación con los aceites minerales o de forma alternativa a ellos. Ejemplos de plastificantes adecuados son los plastificantes de ésteres de fosfato tales como triaril fosfato isopropilado, resorcinol bis-(difenil fosfato) o los ésteres de fosfato vendidos por la empresa Great Lakes Chemical Corporation con la marca registrada Reofos® RDP. Tales plastificantes se pueden usar por ejemplo en cantidades en el intervalo de 0,5 hasta un máximo de 15 %. Los ésteres de fosfato presentan una doble funcionalidad en el poliuretano, como agentes plastificantes y retardantes de llama.

20 Ejemplos de otros materiales de relleno minerales son talco o carbonato de calcio. Los rellenos pueden tratarse para hacer hidrofóbica su superficie. Tales materiales de relleno, si están presentes, lo están preferiblemente a un nivel más bajo que el del relleno de refuerzo (B1b), como sílice. Los materiales de relleno se pueden mezclar previamente bien con el polímero orgánico termoplástico (A) o bien con la base de silicona (B1).

Entre los ejemplos de pigmentos se incluyen negro de carbono y dióxido de titanio. Los pigmentos se pueden mezclar previamente con el polímero orgánico termoplástico (A), por ejemplo.

25 Un estabilizante puede ser por ejemplo un antioxidante, por ejemplo un antioxidante fenólico estéricamente impedido, tal como el producto tetrakis(metilen(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)metano vendido por BASF con la marca registrada "Irganox 1010". Tal antioxidante se puede usar, por ejemplo, en una proporción de 0,05 a 0,5 % en peso respecto del peso de la composición elastomérica termoplástica.

30 Un lubricante puede ser por ejemplo un aditivo lubricante de superficies para mejorar la capacidad de procesado del elastómero termoplástico en las operaciones de moldeo. Un ejemplo de aditivo lubricador de superficies es la etilbutilestearamida vendida por CRODA con la marca registrada "Crodamide-EBS". El lubricante puede usarse por ejemplo en una proporción de 0,1 a 2 % en peso de la composición elastomérica termoplástica.

35 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de esta invención tienen propiedades deseables como tacto suave para la piel y alto rendimiento mecánico, buena resistencia al rayado y resistencia química (resistencia a los productos químicos usados más comúnmente). Estas características de tacto suave en contacto con la piel, buena resistencia al rayado y resistencia química y alto rendimiento mecánico se mantienen cuando el elastómero termoplástico se usa en condiciones tales como contacto prolongado con la piel humana. Siendo la silicona un material transpirable, permite que el elastómero termoplástico sea permeable a los gases y al vapor de agua, pero lo suficientemente hidrofóbico como para limitar la condensación del agua dentro de la composición. Puesto que la fase de silicona se reticula (vulcaniza) durante la fase de mezcla y se microdispersa de manera uniforme dentro de la matriz de poliuretano, la composición elastomérica termoplástica tiene sustancial resistencia química y una capacidad de retención de agua disminuida, protegiendo de este modo la matriz de poliuretano frente a la hidrólisis potencial y tiene alto rendimiento mecánico, resistencia al rayado, resistencia a la abrasión mecánica y resistencia al desgaste por el uso, todo lo cual da como resultado una durabilidad global mejorada.

45 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de esta invención se pueden conformar mediante cualesquiera de los procedimientos usados típicamente para los materiales termoplásticos, por ejemplo, moldeo por compresión, moldeo por inyección o extrusión. En una realización, el elastómero termoplástico se puede unir, moldear, sobremoldear o co-extrudir con sustratos tales como otros termoplásticos, vidrio o metal sin poner en peligro las características previamente indicadas.

50 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de esta invención son adecuadas para su uso donde quiera que se desee tener simultáneamente un toque o tacto suave y resistencia química y resistencia al rayado. Por ejemplo, los elastómeros termoplásticos se pueden usar para fabricar piezas o componentes en aplicaciones del sector del automóvil, en electrónica, aplicaciones de electrónica portátil, aplicaciones eléctricas o de comunicación, de electrodomésticos o médicas. Por ejemplo, se puede usar para producir tubos y aislantes de cables, componentes en automoción, electrónica y electrodomésticos como cinturones, brazaletes o pulseras, patillas blandas, cubiertas protectoras y electrónica que se puede llevar encima; mangueras, botas, fuelles, juntas, cubiertas de tacto blando, reposamuñecas de teclados, piezas y cubiertas protectoras de dispositivos como ordenadores portátiles y tabletas, piezas para automóviles: revestimientos para la cubierta de airbags, revestimientos para volantes, pomos de

5 cambios de marchas, empuñaduras, apoyabrazos, revestimientos interiores, alfombrillas de coche, (como la del soporte de tazas, papelera, de la guantera), pomos pequeños, mandos, y piezas grandes en automoción (aquí grandes significa piezas de más de 20 cm<sup>2</sup>) como el panel de la guantera, tablero de mandos, paneles de las puertas, etc. Debido a sus propiedades elastoméricas intrínsecas, se pueden usar también para aislantes frente al tiempo atmosférico, como sistemas de sellados para espejos y sistemas de sellado exteriores.

10 Otras aplicaciones son: cubiertas protectoras; componentes de tuberías de líquidos y tubos de aire; sistemas de sellado en arquitectura; cierres de botellas; componentes de muebles; empuñaduras resistentes y de tacto suave para dispositivos que se sujetan con la mano; componentes de envases como sellos o cierres, botellas, latas, vasos; dispositivos médicos y de higiene; piezas de utensilios de cocina y accesorios; objetos para deportes y ocio, como raquetas, piezas de bicicletas; suelas de calzado, juguetes y piezas de caucho en general; dispositivos médicos; artículos deportivos y piezas de caucho en general.

15 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de esta invención son especialmente ventajosas cuando se usan para formar artículos que se pueden llevar puestos tales como brazaletes y pulseras, pulseras GPS, patillas y apoyos nasales de gafas de lectura y de sol. Tales artículos que se pueden llevar puestos mantienen sus características tras su contacto prolongado con la piel humana y diversos productos químicos cosméticos aplicados en la piel, tales como fragancias y perfumes, productos hidratantes y cremas, y exudados de la piel como el sudor. Por ejemplo, se puede necesitar apretar y ajustar una pulsera de elastómero termoplástico lo suficientemente apretada al brazo de tal forma que la pulsera no se mueva con el movimiento del brazo del usuario, de modo que cualquier cosmético, o el sudor, entrará en contacto con el plástico. En muchas de estas aplicaciones, por ejemplo, 20 para auriculares pequeños o patillas blandas para gafas de sol, el elastómero termoplástico se moldea encima de un sustrato duro para proporcionar así una superficie de tacto suave con una excelente capacidad de sujeción. Las pulseras o brazaletes, tal como las pulseras de reloj, no se moldean normalmente encima de otra pieza; en esta aplicación, el elastómero termoplástico tiene que ser lo suficientemente suave y blando como para que pueda aún proporcionar un tacto suave a pesar de ser lo suficientemente duro y rígido como para resistir el contacto con objetos más duros que pueden estar cerca; por ejemplo, se podría llevar la pulsera de termoplástico junto con una pulsera metálica en el mismo brazo.

25 La composición elastomérica termoplástica de esta invención tiene propiedades deseables como tacto suave para la piel, buena resistencia al rayado y resistencia química (estabilidad frente a los productos químicos más comúnmente usados). Estas características se mantienen cuando el elastómero termoplástico se extruye, co-extruye, se lamina por extrusión, se somete a calandrado, se somete a extrusión-calandrado o se lamina para formar una película termoplástica, una lámina termoplástica y cuero sintético, con superficies con grano o sin él. La composición elastomérica termoplástica de esta invención se puede aplicar sobre textiles, creando un laminado que forma un producto de cuero sintético. Se puede conseguir formar un laminado complejo mediante co-extrusión o procesado posterior con un material compatible, termoplástico, textil natural o sintético tejido o no tejido. Se puede lograr la co- 35 extrusión o procesado posterior con un material no compatible, termoplástico, textil natural o sintético tejido o no tejido, para formar un laminado complejo, utilizando un material de imprimación o interfacial.

Ejemplos de aplicaciones son:

- cuero sintético para usos de aplicación en la industria del automóvil tales como asientos, cubiertas de paneles de puertas, pomos de palancas de cambio, apoyabrazos, volantes, cubiertas de ruedas;
- 40 - cuero sintético para aplicaciones en electrónica o electrodomésticos, tales como dispositivos electrónicos como ordenadores portátiles o tabletas, proporcionando un tacto suave a los mismos;
- cuero sintético para artículos deportivos y aplicaciones en calzado;
- correas para dispositivos de seguimiento en actividades de fitness;
- 45 - piezas 2K (doble inyección avanzada) basadas en una pieza moldeada encima, coextruida o moldeada sobre el dorso de una lámina con la composición elastomérica termoplástica de esta invención y un material compatible;
- piezas 2K (doble inyección avanzada) basadas en una pieza moldeada encima, coextruida o moldeada sobre el dorso de una lámina con la composición elastomérica termoplástica de esta invención y un material no compatible + uso de un promotor de adherencia o una técnica adecuados para juntar ambos materiales.

50 Las composiciones elastoméricas termoplásticas de esta invención tienen también ventajas particulares cuando se usan para formar piezas electrónicas grandes y accesorios, en especial en dispositivos electrónicos portátiles, como reposamuñecas en teclados, o piezas y cubiertas protectoras de ordenadores portátiles y dispositivos informáticos de tipo tableta. Las composiciones elastoméricas termoplásticas de la invención combinan un rendimiento mecánico alto, resistencia al rayado y durabilidad mejorada con un tacto suave conveniente.

55 La proporción en peso (A):(B) de los dos componentes es siempre la cantidad de (A) y (B) respecto de una cantidad total de (A) + (B) de 100.

La proporción en peso del polímero orgánico termoplástico (A) respecto de la composición de silicona (B) está generalmente en el intervalo 55:45 a 80:20. Dentro de este intervalo, el nivel de sílice en la composición de silicona (B), la proporción en peso de polímero orgánico termoplástico (A) a composición de silicona (B) y la densidad de reticulación de la silicona pueden variarse para conseguir el equilibrio deseado de tacto suave, rendimiento mecánico, resistencia a la humedad, resistencia química frente a los cosméticos y resistencia al rayado. La densidad de reticulación de la silicona se puede variar variando la goma de diorganopolisiloxano (B1a) usada, en particular en lo que se refiere a la longitud de la cadena de siloxano entre grupos alqueno. Una goma de diorganopolisiloxano (B1a) de cadena larga que tiene solamente dos grupos alqueno terminales formará un elastómero termoplástico más blando; una goma de diorganopolisiloxano (B1a) que tiene más grupos alqueno o una longitud de cadena más larga formará un elastómero termoplástico más duro.

Los elastómeros termoplásticos usados para formar artículos que se pueden llevar puestos tienen una dureza baja, preferiblemente, por ejemplo, una dureza Shore A inferior a 80, por ejemplo, una dureza Shore A en el intervalo de 65 a 80. Tales elastómeros termoplásticos de baja dureza pueden tener, por ejemplo, una proporción en peso de polímero orgánico termoplástico (A) (por ejemplo, poliuretano) a composición de silicona (B) en el intervalo de 55:45 a 65:35, o alternativamente, de 55:45 a 60:40. Hemos encontrado que, para los elastómeros termoplásticos que tienen esta proporción de peso de polímero orgánico termoplástico (A) a composición de silicona (B), la combinación óptima de tacto suave y confort cuando se llevan puestos con alta resistencia al rayado se obtiene cuando el contenido de relleno de refuerzo se mantiene bajo, por ejemplo cuando está presente un relleno de refuerzo de sílice (B1b) en cantidades de 1 a 2 % en peso hasta un máximo de 4 %, 6 % o 10 % en peso respecto del peso de goma de diorganopolisiloxano (B1b).

Un elastómero termoplástico más duro, por ejemplo, con una dureza Shore A en el intervalo de 75 a 85, puede tener, por ejemplo, una proporción en peso de polímero orgánico termoplástico (A) a composición de silicona (B) en el intervalo 65:35 a 80:20, o alternativamente de 65:35 a 75:25. Hemos encontrado que, para los elastómeros termoplásticos que tienen esta proporción de peso de polímero orgánico termoplástico (A) a composición de silicona (B), la combinación óptima de tacto suave con alta resistencia al rayado se obtiene cuando el relleno de refuerzo, por ejemplo sílice, está presente en cantidades de de 6 a 20 % en peso, por ejemplo de 6 a 15 %, respecto del peso de goma de diorganopolisiloxano (B1b). Tales composiciones presentan una viscosidad adecuada para moldear piezas grandes o para operaciones de sobremoldeo (moldeo sobre otra pieza), como en cubiertas protectoras de ordenadores portátiles, tabletas y otros dispositivos electrónicos o electrodomésticos portátiles. Los elastómeros termoplásticos forman una capa delgada de piel suave que tiene buena resistencia al rayado.

La invención se ilustra con los ejemplos siguientes, en los cuales las partes y porcentajes se indican en peso, a menos que se diga lo contrario.

Los materiales usados en los ejemplos fueron:

- Caucho-Si 1: base de caucho de silicona no catalizada que comprende una goma de tipo diorganopolisiloxano terminada con vinilo de dureza Shore A 70 con un contenido de sílice de 35 %.
- Caucho-Si 2: caucho de silicona no catalizado que comprende una goma de tipo diorganopolisiloxano terminada con vinilo de dureza Shore A 40 con un contenido de sílice de 8 %.
- Fluido-Si es un poldimetilsiloxano fluido
- Cat: catalizador de platino "Syl-Off 4000" de Dow Corning que tiene un contenido de platino de 0,40 %
- XL: copolímero, dimetil metilhidrógeno siloxano, terminado en grupos trimetilsiloxi de contenido de hidrógeno enlazado a Si del 1,6 %
- TPU1: poliuretano termoplástico, ELASTOLLAN B 90 A 11 000 de BASF
- TPU2: poliuretano termoplástico, ELASTOLLAN C70A10WH de BASF
- TPU3: poliuretano termoplástico, "Pearlsthane 11T85" de Lubrysol-Merquinsa
- AO: tetrakis(metilen(3,5-di-ter-butyl-4-hidroxi-hidrocinnamato)metano, Irganox 1010 de BASF
- Aditivo: Crodamide-EBS, de CRoda, etilbutilestearamida, aditivo lubricante de superficies.
- Negro MB: concentrado de color que contiene 40 % de negro de carbono mezclado con poliuretano termoplástico, suministrado por Polyone

Se prepararon cinco elastómeros termoplásticos mediante el procedimiento de la invención. La mezcla de los componentes y la vulcanización se llevó a cabo utilizando un extrusor de doble husillo de 25 mm de diámetro y relación L/D de 48. La sección de procesado se calentó en el intervalo de 180 °C hasta un máximo de 220 °C, la velocidad del husillo era de 200 rpm y el caudal de salida fue de 15 kg/hora. Se añadieron Caucho-Si 1 y Caucho-Si

2 a la premezcla termoplástica orgánica (TPU, poliuretano termoplástico) dentro de las dos primeras secciones del extrusor. El organohidruropolisiloxano XL se añade a la mezcla para conseguir una buena dispersión de estos dos componentes de silicona en el poliuretano termoplástico antes de añadir el catalizador, el cual inicia la vulcanización de la composición de silicona dentro de la matriz de poliuretano. Las zonas de alimentación para cada componente se fijan y se sitúan dentro de la primera mitad del tambor del extrusor de doble husillo. Las proporciones de materiales usadas se muestran en la tabla 1 que va a continuación.

Se prepararon muestras de ensayo para determinar la resistencia mecánica y al rayado mediante moldeo por inyección. Se estableció la temperatura de calentamiento para el moldeo por inyección en 180 °C a 220 °C y la temperatura del molde se fijó a 40 °C. Se ensayaron las propiedades mecánicas según los estándares internacionales, como se presenta en la tabla 1.

La medida de rendimiento frente al rayado se basa en un protocolo de ensayo desarrollado específicamente para caracterizar la resistencia al rayado de productos elastoméricos blandos que corresponden a valores de dureza Shore A típicos de 40 a 98 definidos según el estándar ISO 868 para materiales de caucho y elastoméricos. El protocolo de resistencia al rayado usado se basa en una medida cuantitativa del cambio de aspecto provocado por líneas de rayado en una muestra moldeada. El cambio de aspecto es la traducción tanto de la medida de aberración cromática como del cambio de brillo antes y después de que se realice el rayado sobre la muestra. Con el objetivo de disponer de un elemento de comparación y para aumentar la consistencia y la solidez del ensayo, se ha usado un evaluador de dureza al rayado calibrado 430 PII suministrado por Erichsen. Se ajusta el evaluador de dureza al rayado para realizar un patrón de rayado compuesto por 80 líneas paralelas espaciadas entre sí 0,5 mm utilizando una punta de rayado con forma de bola de 0,5 mm de diámetro a la cual se aplica una carga constante de 6 N. Los resultados de rendimiento frente al rayado presentados en la tabla 1 son cálculos representativos del aspecto residual de la superficie, tras el impacto del rayado, comparados con la superficie sin dañar. Cuanto mayor es el valor, mayor es la resistencia al rayado. Un valor por encima de 50 % indica buena resistencia al rayado.

Tabla 1

			Comp.1	Comp. 2	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5
Caucho-Si 1			43,33	38,71	24,2		
Caucho-Si 2						38,71	24,2
Fluido-Si			0,54	0,34	0,022	0,34	0,022
TPU1			31				
TPU2			19				
TPU3				55,85	70,85	55,85	70,85
XL			1,27	0,9	0,56	0,9	0,56
Cat			0,06	0,04	0,02	0,04	0,02
AO			0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Aditivo			0,65				
Negro MB			4	4	4	4	4
	Unidad	Estándar					
Dureza	Shore A	ISO 868	70	78	82	70	78
Resistencia a la tracción a 100 % de alargamiento (transversal – 500 mm/min)	MPa	ISO 37	3,3	4,3	5,1	3,3	4,5
Resistencia a la tracción a 200 % de alargamiento (transversal – 500 mm/min)	MPa	ISO 37	4,6	6,1	6,9	4,9	6,3

## ES 2 699 699 T3

Resistencia a la tracción a 300 % de alargamiento (transversal – 500 mm/min)	MPa	ISO 37	6,1	8,8	10,2	7,6	9,6
Resistencia a la ruptura en tracción (transversal – 500 mm/min)	MPa	ISO 37	15,7	22	34	16	27
Elongación de ruptura (transversal – 500 mm/min)	%	ISO 37	600	500	540	460	490
Resistencia al rasgado (transversal – 500 mm/min)	N/mm	ISO R 34/B/A	54	63	83	52	76
Ensayo de rayado Erichsen (6N; 0,5 mm forma esférica; 80 líneas x 0,5)	%	Interno	65	70	80	85	75

5 Cuando se usa como base de silicona Caucho-Si 1, que contiene un nivel de sílice relativamente alto, los resultados de la tabla 1 muestran un aumento significativo de la resistencia al rayado junto con un aumento de las propiedades mecánicas cuando se disminuye el contenido de base de caucho de silicona. El rendimiento más alto se alcanza con la composición 3 que corresponde a un contenido bajo, del 25 %, de Caucho-Si 1. Por otra parte, considerando las composiciones 4 y 5, basadas en Caucho-Si 2, se alcanza el máximo rendimiento frente al rayado con un alto contenido de base de caucho de silicona, mientras que disminuyen el rendimiento mecánico y la dureza, debido al aumento del contenido de base de caucho de silicona. La composición 4 es un ejemplo de un elastómero termoplástico que es particularmente adecuado para formar artículos que se puedan llevar puestos tales como pulseras de relojes.

10 Para evaluar la capacidad de procesado de cada composición, se determinó la viscosidad capilar de las composiciones 1 a 5 descritas previamente. Los ensayos de viscosidad capilar permiten determinar la viscosidad de cizallamiento o viscosidad dinámica en condiciones de cizallamiento definidas a una temperatura dada. El intervalo de la tasa de cizallamiento aplicada es representativo de los procesos estándar de transformación. Los resultados se resumen en la tabla 2 que va a continuación. La composición 3 que usa Caucho-Si 1 al 25 % combina el mejor rendimiento en cuanto al rayado con la viscosidad más baja, lo que la hace especialmente adecuada para moldear piezas grandes y para operaciones de moldeo de paredes finas.

Tabla 2

		Referencia 1	Composición 2	Composición 3	Composición 4	Composición 5
Formulación	Caucho-Si 1	43,33	38,71	24,2		
	Caucho-Si 2				38,71	24,2
	Fluido-Si	0,54	0,34	0,022	0,34	0,022
	TPU1	31				
	TPU2	19				
	TPU3		55,85	70,85	55,85	70,85
	XL	1,27	0,9	0,56	0,9	0,56
	Cat	0,06	0,04	0,02	0,04	0,02
	AO	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
	Aditivos	0,65				
	Negro MB	4	4	4	4	4

		Unidad					
Propiedades	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 25 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	2409	2460	920	1839	852
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 50 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	1565	1617	736	1261	671
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 100 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	1063	1123	621	921	559
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 250 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	642	678	433	587	398
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 500 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	437	472	340	410	307
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 1000 cm <sup>-1</sup>	Pa,s	288	317	254	280	226
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 2500 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	163	183	154	158	135
	Viscosidad a 200 °C Cizallamiento – 5000 cm <sup>-1</sup>	Pa.s	102	114	99	97	85
	Ensayo de rayado Erichsen (6N; 0,5 mm forma esférica; 80 líneas x 0,5)	%	65	70	80	85	75

La composición de ensayo en esta sección difiere ligeramente de la composición previa en la composición química de los poliuretanos termoplásticos usados. El objetivo de esta sección es demostrar las ventajas de la composición de silicona termoplástica de la invención en los ensayos de resistencia a las manchas estándar frente a las soluciones existentes recomendadas para todos los usos coloreados incluyendo la composición de silicona pura. Los materiales usados en los siguientes ejemplos fueron:

- 5 • Caucho-Si 1: base de caucho de silicona no catalizada que comprende una goma de tipo diorganopolisiloxano terminada con vinilo de dureza Shore A 70 con un contenido de sílice de 35 %.
- 10 • Caucho-Si 2: caucho de silicona no catalizado que comprende una goma de tipo diorganopolisiloxano terminada con vinilo de dureza Shore A 40 con un contenido de sílice de 21 %.
- Caucho-Si 3 - Parte A: una base de caucho de silicona catalizada con complejo de platino al 0,005 % en peso que comprende una goma de diorganopolisiloxano líquido terminado en grupos vinilo de valor de dureza Shore A 70 con un contenido de sílice de 32 %
- 15 • Caucho-Si 3 - Parte B: una base de caucho de silicona que contiene un 5 % en peso de un copolímero de dimetil, metilhidrógenosiloxano, que comprende 5 % en peso de copolímero de dimetil, metilhidrógenosiloxano y una goma de diorganopolisiloxano líquido terminado en grupos vinilo de valor de dureza Shore A 70 con un contenido de sílice de 32 %
- Fluido-Si es un polidimetilsiloxano fluido
- Catalizador: catalizador de platino "Syl-Off 4000" de Dow Corning que tiene un contenido de platino de 0,40 %
- 20 • XL: copolímero, dimetil metilhidrógeno siloxano, terminado en grupos trimetilsiloxi de contenido de hidrógeno enlazado a Si del 1,6 %

- TPU4: poliuretano termoplástico, "Pearlsthane 91T85" de Lubrysol-Merquinsa
  - TPU5: poliuretano termoplástico, DESMOPAN DP 85092A de Bayer
  - TPU6: poliuretano termoplástico, DESMOPAN DP 85085A de Bayer
  - TPU7: poliuretano termoplástico, ELASTOLLAN LP 9277 de BASF
- 5
- Copolímero 1: copolímero de acrilonitrilo, acrilato de butilo, metacrilato de metilo y estireno, SUNIGUM P95, de OMNOVA SOLUTIONS
  - Copolímero 2: copolímero de polímero de estireno y dieno hidrogenado, copolímero de butanodiol y diisocianatodifenilmetano y polímero terminado en grupos hidroxilo de butadieno, estireno e isopreno hidrogenado, TU-S5265 de KURARAY KURAMIRON
- 10
- Elastómero 1: copolímero de bloques estireno-etileno, butileno-estireno, KRATON G1654, de KRATON POLYMERS
  - Elastómero 2: copolímero de bloques estireno-etileno, butileno-estireno, KRATON G1651, de KRATON POLYMERS
  - Elastómero 3: copolímero de bloques estireno isopreno estireno insaturado, Kuraray HYBRAR 5127
- 15
- Plastificante: aceite mineral Usoco PRIMOL 352, 70 cst
  - Relleno: relleno mineral de carbonato de calcio, OMYACARB 5 AV de OMYA
  - AO: tetrakis(metilen(3,5-di-ter-butil-4-hidroxi-hidrocinnamato)metano, Irganox 1010 de BASF
  - Aditivo: Crodamide-EBS, de Croda, etilbutilestearamida, aditivo lubricante de superficies.

20 Se prepararon cuatro elastómeros termoplásticos mediante el procedimiento de la invención. La mezcla de los componentes y la vulcanización se realizó utilizando un extrusor de doble husillo de 25 mm de diámetro y relación L/D de 48. La sección de procesamiento se calentó en el intervalo de 180 °C hasta un máximo de 220 °C, la velocidad del husillo era de 200 rpm y el caudal de salida fue de 15 kg/hora. Se añadieron Caucho-Si 1 y Caucho-Si 2 a la premezcla termoplástica orgánica (TPU, poliuretano termoplástico) dentro de las dos primeras secciones del extrusor. El organohidruropolisiloxano XL se añade a la mezcla para conseguir una buena dispersión de estos dos

25 componentes de silicona en el poliuretano termoplástico antes de añadir el catalizador, el cual inicia la vulcanización de la composición de silicona dentro de la matriz de poliuretano. Las zonas de alimentación para cada componente se fijan y se sitúan dentro de la primera mitad del tambor del extrusor de doble husillo. La muestra de la quinta composición se ha preparado directamente mediante moldeo por inyección utilizando un equipo adecuado al cual no se refiere la invención que se discute en esta especificación; esta quinta composición se usa como referencia de

30 producto de silicona puro. Las proporciones de materiales usados se muestran en la tabla 3 que va a continuación.

Se prepararon muestras de ensayo para los ensayos de resistencia a las manchas mediante moldeo por inyección. Se estableció la temperatura de calentamiento para el moldeo por inyección en 180 °C a 220 °C y la temperatura del molde se fijó a 40 °C.

35 La medida de resistencia al manchado se basa en un protocolo de ensayo diseñado específicamente para caracterizar la capacidad intrínseca de los materiales para resistir al manchado por pantalones vaqueros ("blue jeans") y se pretende que simule el uso en la vida diaria de dispositivos portátiles o que se pueden llevar encima puestos que se frotran y rozan contra pantalones vaqueros. El protocolo de resistencia al manchado se basa en una medida cuantitativa del cambio de aspecto de una muestra moldeada provocado por los desplazamientos repetitivos de una pieza de pantalones vaqueros (pantalones vaqueros Levi's 501 Dark) sobre la superficie de la muestra. El

40 cambio de aspecto es una traducción de la medida de la aberración cromática (delta E) antes y después de que la muestra se haya expuesto a ensayo. Con el objetivo de disponer de un elemento de comparación y para aumentar la consistencia y la solidez del ensayo, se emplea un equipo de abrasión lineal Taber Industries 5750. Se realiza una secuencia de 500 ciclos a 60 ciclos/min bajo una carga constante de 5 N. Se estima luego la resistencia al manchado gracias a la medida de aberración cromática (delta E) realizada utilizando un espectrómetro Minolta antes

45 y después de exponer la muestra al ensayo. Se han aplicado dos condiciones de ensayo de comparación, ya sea con la superficie interior de un vaquero seco cortada con los hilos en dirección paralela al frotamiento o en una condición de ensayo con vaquero húmedo empleando una pieza de pantalones vaqueros empapada en agua, por la que se pasa una toalla de papel, ensayada con la superficie exterior. Los resultados en ambas condiciones de ensayo se resumen en la tabla 3:

50

ES 2 699 699 T3

Tabla 3

	Descripción del material	Composición 6	Composición 7	Composición 8	Composición 9	Composición 10 Referencia
Formulación	Caucho-Si 1	20,70 %	20,70 %	20,70 %	37,40 %	
	Caucho-Si 2					
	Caucho-Si 3 – PARTE A					50,00 %
	Caucho-Si 3 - PARTE B					50,00 %
	Fluido Si	0,26 %	0,26 %	0,26 %	1,35 %	
	Catalizador	0,03 %	0,03 %	0,03 %	0,15 %	
	XL	0,61 %	0,61 %	0,61 %	1,10 %	
	TPU 4				59,85 %	
	TPU 5	42,60 %				
	TPU 6		41,20 %			
	TPU 7			29,95 %		
	Copolímero 1			10,80 %		
	Copolímero 2	9,60 %	9,80 %			
	Elastómero 1	7,70 %	9,15 %			
	Elastómero 2	4,15 %	3,90 %			
	Elastómero 3			31,80 %		
	Plastificante	8,50 %	8,50 %			
	Relleno	5,40 %	5,40 %	5,40 %		
	AO	0,15 %	0,15 %	0,15 %	0,15 %	
	Aditivo	0,30 %	0,30 %	0,30 %		
Resistencia al manchado	Delta E (vaqueros secos)	1,47	2,84	0,87	0,68	1,25
	Delta E (vaqueros húmedos)	2,96	4,11	3,20	1,77	0,98

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición elastomérica termoplástica que comprende una mezcla de (A) un polímero orgánico termoplástico que comprende un polímero de uretano y (B) una composición de silicona que comprende: (B1) una base de silicona que comprende: (B1a) una goma de diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 grupos alqueno por molécula y (B1b) de 1 a 50 % en peso, respecto de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) de un relleno de refuerzo, y (B2) un compuesto de organohidruro de silicona que contiene un promedio de al menos 2 grupos hidrógeno unidos por silicio por molécula, en el que la proporción en peso del polímero orgánico termoplástico (A) a la composición de silicona (B) está en el intervalo 55:45 a 80:20.
- 10 2. Una composición elastomérica termoplástica según la reivindicación 1 en la que el relleno de refuerzo (B1b) es sílice.
- 15 3. Una composición elastomérica termoplástica según la reivindicación 2 en la que el relleno de refuerzo (B1b) de sílice está presente en una cantidad de 2 a 10 % en peso respecto del de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) y en el que la relación en peso del polímero de uretano termoplástico (A) a la composición de silicona (B) está en el intervalo de 55:45 a 65:35.
- 20 4. Una composición elastomérica termoplástica según la reivindicación 2 en la que el relleno de refuerzo (B1b) de sílice está presente en una cantidad de 6 a 20 % en peso respecto del de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) y en el que la relación en peso del polímero de uretano termoplástico (A) a la composición de silicona (B) está en el intervalo de 65:35 a 80:20.
5. Una composición elastomérica termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en la que el polímero orgánico termoplástico comprende de 50 a 100 % en peso de poliuretano termoplástico, de 0 a 50 % en peso de un elastómero no reticulado de base estirénica y de 0 a 20 % de un copolímero de estireno acrílico.
- 25 6. El uso de una composición elastomérica termoplástica según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para formar un artículo que se puede llevar destinado a estar en contacto con la piel de la persona que lo lleva cuando lo usa.
7. Un artículo que se puede llevar puesto tal como una pulsera o un soporte almohadillado para gafas de sol, gafas de lectura o un artículo electrónico que se puede llevar puesto, que está formado con la composición elastomérica termoplástica de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
- 30 8. Un procedimiento para formar un elastómero termoplástico vulcanizado que comprende poner en contacto (A) un polímero de uretano termoplástico, (B1) una base de silicona que comprende: (B1a) una goma de diorganopolisiloxano que tiene un promedio de al menos 2 grupos alqueno por molécula y (B1b) de 1 a 50 % en peso, respecto de la goma de diorganopolisiloxano (B1a) de un relleno de refuerzo, (B2) un compuesto de organohidruro de silicona que contiene un promedio de al menos 2 grupos hidrógeno unidos por silicio por molécula y (C) un catalizador de hidrosililación, de forma que la proporción en peso del polímero orgánico termoplástico (A) al peso total de la base de silicona (B1) y del compuesto de organohidruro de silicona (B2) está en el intervalo 55:45 a 80:20.
- 35 9. Un procedimiento según la reivindicación 8, en el que el polímero orgánico termoplástico (A), la base de silicona (B1), el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se ponen en contacto a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 250 °C.
- 40 10. Un procedimiento según la reivindicación 8 o la reivindicación 9 en el que el polímero orgánico termoplástico (A), la base de silicona (B1), el compuesto de organohidruro de silicona (B2) y el catalizador de hidrosililación (C) se mezclan en un extrusor.