

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 487**

51 Int. Cl.:

C08L 31/04	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)
C08J 3/24	(2006.01)
C08L 75/12	(2006.01)
C08L 77/00	(2006.01)
C08K 3/011	(2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.05.2016 PCT/DE2016/100242**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16188517**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2016 E 16740958 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2019 EP 3303471**

54 Título: **Ajuste de dureza de las composiciones de elastómeros termoplásticos por combinación de termoplásticos y elastómeros termoplásticos**

30 Prioridad:

26.05.2015 DE 102015007200

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

11.05.2020

73 Titular/es:

**KRAIBURG TPE GMBH & CO. KG (100.0%)
Friedrich-Schmidt-Strasse 2
84478 Waldkraiburg, DE**

72 Inventor/es:

VIELSACK, FRIEDER

74 Agente/Representante:

TRIGO PECES, José Ramón

ES 2 759 487 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

Ajuste de dureza de las composiciones de elastómeros termoplásticos por combinación de termoplásticos y elastómeros termoplásticos

5

Sector de la técnica

[0001] La presente invención se refiere a composiciones de elastómeros termoplásticos cuya dureza puede ser ajustada por medio de combinaciones seleccionadas de termoplásticos y elastómeros termoplásticos (TPE). Las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención se caracterizan por su alta resistencia térmica y química y, al mismo tiempo, por sus excelentes parámetros mecánicos en un muy amplio rango de dureza Shore A entre 10 y 100 ShA. Además, la presente invención también se refiere a un procedimiento para la fabricación de composiciones de elastómeros termoplásticos y un procedimiento para ajustar la dureza de composiciones de elastómeros termoplásticos.

10

15

Estado de la técnica

[0002] Los parámetros mecánicos de las composiciones de elastómeros termoplásticos son, por ejemplo, la resistencia a la tracción, el alargamiento a la rotura, la deformación permanente (en inglés, compression set, CS) y el comportamiento de hinchamiento. La clase de polímeros TPE utilizada para la fabricación de composiciones de elastómeros termoplásticos combina las propiedades elásticas de los elastómeros con las ventajosas propiedades de procesamiento de los termoplásticos. Esta combinación de propiedades abre una amplia gama de aplicaciones para materiales de TPE como, a modo de ejemplo, en interiores y exteriores de automóviles, aparatos industriales, herramientas industriales, electrodomésticos, consumibles y aparatos médicos, artículos de higiene como cepillos de dientes, artículos deportivos, aparatos sanitarios, juguetes, contenedores de alimentos, por nombrar solo algunos. Al mismo tiempo, los materiales de TPE adquieren propiedades tales como funciones de sellado y amortiguación o se utilizan por razones de tacto y apariencia agradables.

20

25

30

[0003] El experto en la materia está familiarizado con varias clases de elastómeros termoplásticos. Los TPE aquí descritos siguen las definiciones de la norma DIN EN ISO 18064. Asimismo, las clases de TPE se describen también en "G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., Munich (2004)" o en "<http://en.wikipedia.org/wiki/Thermoplastic-elastomer>".

35

[0004] Como se describe en el punto 3.1. de la norma DIN EN ISO 18064, el TPE se divide en dos clases principales. Es decir, un TPE puede estar formado por un polímero o una mezcla de polímeros (blend). Además, según la norma DIN EN ISO 18064 antes mencionada, los TPE a temperatura de servicio tienen propiedades similares a las del caucho vulcanizado, pero pueden procesarse y prepararse a temperaturas elevadas como un termoplástico.

40

[0005] Los TPE compuestos por un solo polímero son casi exclusivamente copolímeros en bloque (por ejemplo, TPE a base de poliamida (TPA), TPE a base de copoliéster (TPC), TPE a base de poliestireno (TPS), TPE a base de poliuretano (TPU)). Las mezclas de polímeros suelen estar formadas por un elastómero y un termoplástico (por ejemplo, TPO (TPE a base de poliolefinas)). Además, el experto en la materia conoce numerosas formas híbridas de ambas clases. La norma DIN EN ISO 18064 los clasifica como TPZ. A diferencia de esta norma, en el presente documento no se utiliza la denominación TPZ. Por ejemplo, los TPS a menudo no están disponibles en el mercado como copolímeros en bloque puros, sino más bien como mezclas de copolímeros en bloque de estireno y termoplásticos. Sin embargo, en el presente documento se denominan como TPS desviándose de la norma. Asimismo, dentro de la clase de los TPV (TPE a base de caucho vulcanizado (reticulado)) existen mezclas vulcanizadas de termoplásticos y cauchos (o elastómeros) que existen como copolímeros aleatorios y/o alternados y aquellos en los que los cauchos están formados de copolímeros en bloque. En los TPV a base de copolímeros en bloque se utiliza a menudo el término TPV en lugar de TPZ. En estos casos, se utiliza en el presente documento la denominación TPV como desviación de la norma DIN EN ISO 18064.

45

50

55

[0006] Los TPE a base de copolímeros en bloque (por ejemplo, TPA, TPC, TPS) forman fases (también dominios) debido a su estructura molecular interna. Las mezclas de polímeros también pueden formar fases (también dominios) y, por lo tanto, mostrar comportamiento de TPE. En ambos casos, se forman dominios duros, termoplásticos y blandos, elastoméricos. Cuando se aplica calor, las áreas termoplásticas se funden y el TPE puede ser procesado como un termoplástico. Cuando se enfrían, estas áreas duras se solidifican de nuevo, y entonces el material muestra propiedades elásticas de los dominios blandos.

60

[0007] En comparación con los TPE no reticulados, los TPV de una determinada clase de polímeros suelen presentar propiedades mecánicas mejoradas, como por ejemplo resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura o deformación permanente. En particular, la resistencia química y, por lo tanto, el comportamiento de hinchamiento del TPE pueden mejorarse significativamente mediante la reticulación. Sin embargo, la mejora de las propiedades va acompañada de un aumento de los costes de fabricación. Así, deben utilizarse adicionalmente agentes reticulantes como peróxidos, compuestos de azufre o resinas fenólicas. Se debe tener cuidado de que la fase dura y termoplástica no sea reticulada o degradada. La degradación puede ocurrir, por ejemplo, con una mala gestión del proceso y uso de peróxidos en presencia de PP (polipropileno) como termoplástico. En la fabricación de TPV, generalmente se deben tomar precauciones para evitar posibles reacciones exotérmicas repentinas durante la vulcanización.

[0008] Desde su descubrimiento en la década de 1960, el método de vulcanización dinámica se ha impuesto dentro de la clase de los TPV. En este caso, la reticulación tiene lugar en presencia de los correspondientes productos químicos durante la mezcla íntima de las fases termoplásticas fundidas y elastoméricas. En las últimas décadas se ha utilizado un gran número de combinaciones de elastómeros/termoplásticos con una amplia variedad de sistemas de reticulación para la fabricación de TPV (véase también "G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., Munich (2004), p. 161 y ss.").

[0009] Además de la vulcanización dinámica clásica, en la que uno o más termoplásticos se combinan con uno o más elastómeros, se han desarrollado otros métodos para fabricar TPV. Así, el documento DE 10 2008 012 516 A1 describe un método en el que un copolímero acetato de vinilo- α -olefina se convierte, junto con un reticulante de peróxido, en un TPV combinándolo con un TPE en lugar de un termoplástico. Como TPE se utilizan copoliésteres (TPC). El documento DE 692 27 140 T2 también describe composiciones de elastómeros termoplásticos que, además de un caucho, contienen un elastómero termoplástico de poliéster como segundo componente y no un termoplástico. El documento DE 692 27 140 T2 describe el conocido problema de que la flexibilidad y la compresibilidad no son suficientemente buenas si la proporción de elastómero de poliéster termoplástico es demasiado alta. Sin embargo, si la proporción de elastómero de poliéster termoplástico es demasiado baja, la composición resultante muestra una procesabilidad pobre y muy reducida fluidez. Una procesabilidad deficiente suele dar lugar a un comportamiento deficiente durante la vida útil, lo que reduce la ventana de procesamiento.

[0010] Según la norma DIN EN ISO 18064, un TPV es definido como "vulcanizado de caucho termoplástico consistente en una mezcla de un material termoplástico y un caucho ordinario, en el que el caucho ha sido reticulado por el proceso de vulcanizado dinámico durante el proceso de homogeneización y mezcla". Además de la vulcanización dinámica, las partículas de elastómero reticuladas también pueden producirse en un paso separado y luego dispersarse en un termoplástico. Este tipo de TPV no sigue la definición de la norma ISO mencionada, sin embargo forma parte del estado de la técnica. El documento DE 44 25 944 A1 describe, por ejemplo, mezclas de termoplásticos de la serie policarbonato, poliestireno acrilonitrilo, polimetilmetacrilato, polioximetileno y otros con polímeros reticulados de etileno viniléster. En este contexto, cabe señalar también que las líneas divisorias con los denominados termoplásticos modificados al impacto son difusas. Para la modificación de termoplásticos, se incorporan aquí más bien pequeñas cantidades de elastómeros reticulados en matrices termoplásticas.

[0011] La vulcanización dinámica se refiere a la reticulación de un elastómero durante el proceso de fusión y mezcla en presencia de un termoplástico y, en su caso, de otros aditivos.

[0012] Otra posible forma de fabricar materiales de TPE con dominios de elastómeros reticulados es mezclar partículas de elastómeros pre-reticuladas con elastómeros termoplásticos (TPE). Los elastómeros "pre-reticulados" son aquellos que ya están reticulados antes de su procesamiento a elastómeros termoplásticos. Algunos ejemplos son los productos Chemigum® (elastómero NBR) y Sunigum® (terpolímero de acrilato reticulado) de la empresa Omnova, que se ofrecen como modificadores para TPC o TPU.

[0013] Dependiendo de la aplicación, se requieren diferentes perfiles de propiedades para los materiales TPE. Por regla general, no se requiere una sola propiedad, sino una combinación de varias propiedades de alto nivel. Por ejemplo, para las juntas de motor o de transmisión en la industria del automóvil, se requiere a la vez una baja deformación permanente a altas temperaturas y una buena resistencia a los aceites minerales, así como una buena adherencia a la poliamida, por ejemplo. Las dificultades a las que se enfrenta un diseñador en este caso son efectos opuestos que hacen que sea casi imposible o imposibilitan del todo conseguir simultáneamente un nivel de propiedades muy alto de

todas las propiedades requeridas.

5 [0014] El experto en la materia está familiarizado con el hecho de que, p. ej., los TPE no reticulados, como el TPS de copolímeros en bloque de estireno y de polipropileno (PP), muestren una buena adherencia al PP y que también logren muy buenas propiedades de resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura. Sin embargo, estos materiales de TPE solo son adecuados para temperaturas de régimen continuo de hasta aprox. 80 °C. Por ejemplo, si se requiere adherencia a superficies polares como la poliamida, el experto en la materia debe hacer modificaciones polares al elastómero o termoplástico (véase, por ejemplo, el documento US 88,193,273).

10

[0015] El uso de TPV vulcanizado puede mejorar a menudo la resistencia térmica y el comportamiento de hinchamiento (EP 2 098 566 A1 y EP 2 098 570 B1), pero a menudo va acompañado de pérdida de procesabilidad y propiedades elásticas.

15

[0016] El experto en la materia también es consciente de que la elección de las materias primas utilizadas tiene una influencia decisiva en la resistencia química, la temperatura de funcionamiento y la adherencia a otros materiales. En este sentido debe hacerse una distinción clara entre los diferentes tipos de TPE. Con copolímeros en bloque puros como el TPC, TPU, TPA y TPS, las unidades monoméricas pueden variar. Con mezclas de polímeros como el TPS, TPO o TPV, se pueden variar tanto las unidades monoméricas de los termoplásticos y los elastómeros como la combinación de los termoplásticos y los elastómeros correspondientes. Se hace referencia aquí a "G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., Munich (2004)". Las posibles combinaciones disponibles al experto en la materia se ven a menudo limitadas por combinaciones incompatibles de materias primas, sobre todo en el caso de los TPE a partir de mezclas de polímeros.

20

[0017] Para poder satisfacer con éxito una aplicación o campo de aplicación, se espera de un fabricante de TPE que pueda ofrecer no solo un compuesto de TPE con una sola dureza específica, sino una gama completa de compuestos con diferentes grados de dureza. También se espera que todos los compuestos de esta gama tengan el mismo buen y alto nivel de propiedades. Con esta demanda del mercado, este aspecto se añade a los efectos opuestos que influyen en las propiedades del material mencionados previamente y dificulta más aún la fabricación de dichos TPE.

30

[0018] Si se dispone de un perfil de requisitos, el experto en la materia suele seleccionar primero la materia prima o la clase de TPE adecuada que más probablemente cumpla con las propiedades requeridas. Los parámetros de producción, como la(s) unidad(es) de producción disponible(s), la procesabilidad de los componentes y el producto resultante, así como cualquier límite superior de los costes de producción, a menudo tienen una influencia muy limitante en la elección de las materias primas. Después de la selección, el experto en la materia optimiza las proporciones de la materia prima de tal manera que se consiga el perfil de propiedades óptimo requerido para cumplir con el perfil de requisitos. Después de esta optimización, se produce una serie de compuestos de TPE con diferentes durezas para su verificación.

35

40

[0019] Si el experto en la materia elige de la clase TPE un TPV (incluidas las mezclas de elastómeros reticulados y termoplásticos o TPE ya mencionados en el presente documento), se aplican los mismos pasos. Cuando se trata de TPE que consisten de una mezcla de polímeros (incluyendo aquí también los TPV), la dureza se ajusta generalmente por la cantidad de material termoplástico o fase termoplástica contenida y/o la cantidad de aceite de proceso añadido (también plastificante). La fase termoplástica también se puede aumentar añadiendo TPE (por ejemplo, TPC, TPU, TPA).

50

[0020] Sin embargo, el ajuste de la dureza de la formulación previamente optimizada viene acompañada generalmente de un deterioro de otras propiedades requeridas. Por ejemplo, para lograr una mayor dureza, se debe añadir más termoplástico o, en general, se debe producir más fase termoplástica. Sin embargo, esto viene acompañado en general por un deterioro de las propiedades elásticas, p. ej. la deformación permanente, el alargamiento a la rotura y la elasticidad. Se puede conseguir una menor dureza añadiendo plastificantes o aceites, por ejemplo. Sin embargo, los elastómeros tienen una capacidad de absorción limitada para los aceites y comienzan a ser aceitosos cuando se añade demasiado aceite. Las propiedades mecánicas y la resistencia química a menudo se resienten como consecuencia de ello. De este modo, las propiedades mecánicas se deterioran en contacto con medios no polares como aceites minerales, grasas o combustibles.

55

60

[0021] Los TPC, TPA y TPU son TPE compuestos de copolímeros en bloque. Presentan alta resistencia térmica y/o buena resistencia química. Sin embargo, estas clases de TPE se conciben principalmente para su uso en el rango de dureza Shore D. Además, solo muestran propiedades

5 elásticas moderadas y son significativamente más caras comparadas con los TPS, TPO o TPV. Sin embargo, el espectro de durezas ajustables para estos TPE de copolímeros en bloque es aún limitado, similar a las mezclas de polímeros TPE descritas anteriormente. Las altas durezas en el rango de dureza Shore A no pueden alcanzarse sin una pérdida significativa de las características elásticas esenciales, ya que las propiedades termoplásticas se vuelven cada vez más importantes a medida que aumenta la proporción de fase termoplástica y disminuye la proporción asociada de elastómero.

10 [0022] Para poder proporcionar la más amplia gama posible de diferentes durezas para los TPE, es necesario buscar una manera de dirigirlos de forma controlada sin alterar las propiedades esenciales del producto, como la deformación permanente y la elasticidad de estos materiales. También es necesario que el comportamiento durante la vida útil de los compuestos resultantes sea satisfactorio para evitar problemas durante el procesamiento.

15 [0023] El objetivo de la presente invención es, por lo tanto, proporcionar composiciones de TPE que muestren muy buenas propiedades de recuperación, una buena deformación permanente por tracción, una buena deformación permanente por compresión, muy buena resistencia térmica y resistencia química en un amplio rango de dureza de 10 a 100 ShA (dureza Shore A). Además, el objetivo consiste en poder fabricar no solo composiciones individuales de TPE, sino toda una serie de composiciones de TPE que varíen en dureza, pero que, por lo demás, siga teniendo niveles de propiedades consistentemente altos. Los TPE también deben poder procesarse mediante técnicas de procesamiento convencionales como extrusión, moldeo por inyección o moldeo por soplado, es decir, la ventana de procesamiento y el período durante el cual pueden procesarse las composiciones deben ser lo suficientemente amplios.

25 **Descripción breve de la invención**

30 [0024] Dicho objetivo se resuelve mediante una composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención que tiene una fase termoplástica (T) y una fase elastomérica (EL), donde T comprende al menos un termoplástico (TP) de la clase de los poliésteres, de las poliamidas o de los poliuretanos y al menos un TPE de la clase TPC (TPE a base de copoliéster), TPA (TPE a base de poliamida) o TPU (TPE a base de poliuretano), donde la EL comprende, como mínimo, un elastómero reticulado o no reticulado, y donde la relación de peso EL:T se sitúa en un rango entre 100:25 y 100:80, más preferentemente en un rango entre 100:35 y 100:70 y se prefiere en particular un rango entre 100:40 y 100:60.

35 [0025] La relación de peso EL:T dentro del rango especificado representa un compromiso óptimo para las propiedades mecánicas, la resistencia térmica, la resistencia química y el comportamiento de procesamiento.

40 [0026] Otro modo de ejecución alternativo se refiere a una composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención como se describió anteriormente, en la que el al menos un termoplástico (TP) es una poliolefina y el al menos un TPE es un TPO (TPE a base de poliolefina). Sin embargo, conforme a la invención es preferible que el TP y el TPE se seleccione de entre las clases mencionadas anteriormente.

45 [0027] En otro modo de ejecución de la composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención, es preferible, por motivos de mejor compatibilidad, combinar poliéster con TPC o poliamidas con TPA o TPU en la fase termoplástica (T).

50 [0028] En otro modo de ejecución, la composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención comprende un agente reticulante, preferentemente para reticular la fase elastomérica (EL). Los posibles agentes reticulantes, dependiendo del uso del elastómero, son los que se indican a continuación. En otras palabras, la presente invención también comprende composiciones de elastómeros termoplásticos reticulados (vulcanizados) (compuestos TPV) en los que al menos un elastómero de la fase elastomérica esté reticulado. Además del agente reticulante, también se puede utilizar un coagente reticulante para reticular el elastómero. Asimismo, se enumeran los coagentes reticulantes preferidos más adelante.

55 [0029] La relación de peso TP a TPE en la composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención se sitúa preferentemente en un rango de TP:TPE de 5:95 a 95:5, más preferentemente en un rango de 10:90 a 80:20 y se prefiere en particular un rango de 15:85 a 60:40.

60 [0030] Si se utiliza TPC como elastómero termoplástico en la fase termoplástica (T), preferentemente este tendrá una dureza Shore D en el rango de 36 ShD a 60 ShD. Si se utiliza TPA o TPU como elastómero termoplástico en la fase termoplástica (T), preferentemente este tendrá una dureza Shore A en un rango de 60 ShA a 90 ShA. La dureza Shore es un valor característico de un elastómero o

plástico, cuya determinación se define en las normas DIN EN ISO 868 y DIN ISO 7619-1.

5 [0031] La composición de elastómeros termoplásticos conforme a la invención también puede
contener un plastificante, un estabilizador, un adyuvante, un colorante, un material de relleno y/o un
compatibilizador. Estos también se describen con más detalle a continuación. En este sentido, el
plastificante es utilizado preferentemente en una relación de peso de EL a plastificante (phr) en un rango
entre 100:10 y 100:50, más preferentemente en un rango entre 100:20 y 100:40 y se prefiere en
particular un rango entre 100:25 y 100:35. El agente reticulante se utiliza preferentemente en una
10 relación de peso de EL a agente reticulante en un rango entre 100:25 y 100:5, más preferiblemente en el
rango de 100:20 a 100:10 y se prefiere en particular un rango mayor o igual de 100:13 a 100:18. El
coagente reticulante se utiliza preferentemente en una relación de peso de EL a coagente reticulante en
un rango de 100:1 a 100:10 y más preferiblemente en un rango de 100:2 a 100:8. Los estabilizadores,
adyuvantes y/o colorantes se utilizan preferentemente en una relación de peso de EL a dichos
15 materiales usados en un rango entre 100:5 y 100:20 y más preferentemente en un rango entre 100:8 y
100:15. Un material de relleno se utiliza preferiblemente en una relación de peso de EL a material de
relleno en un rango entre 100:1 y 100:10 y más preferentemente en un rango entre 100:2 y 100:8.

20 [0032] Si se utiliza un compatibilizador conforme a la invención, será preferentemente un elastómero
como se describe a continuación. En este caso, el compatibilizador debe considerarse como un
componente de la fase elastomérica (EL) y debe tenerse en cuenta para todas las relaciones de peso
especificadas. La relación de peso entre al menos un elastómero y el compatibilizador elastomérico en la
fase EL se halla preferentemente en un rango de 99:1 a 80:20, más preferentemente en un rango de
95:5 a 85:15 y se prefiere en particular un rango de 92:8 a 88:12.

25 [0033] Además, la solución al problema de la presente invención consiste en poder proporcionar
composiciones de elastómeros termoplásticos que cubran un espectro lo más amplio posible de
diferentes durezas Shore. Sorprendentemente, se descubrió que si la relación de peso EL:T se mantenía
constante, pero la relación de peso TP:TPE variaba, las durezas Shore de las composiciones de
30 elastómeros termoplásticos conforme a la invención se podían variar en un amplio rango sin afectar
significativamente propiedades tales como la deformación permanente, la resistencia a la tracción y la
alargamiento a la rotura. De esta manera, se pueden llevar a cabo composiciones de elastómeros
termoplásticos con durezas Shore A en un rango entre 10 y 100 ShA, preferiblemente entre 40 y 90 ShA.

35 [0034] Así, la dureza Shore de una composición de elastómeros termoplásticos conforme a la
invención se ajusta a través de la relación de peso de TP a TPE. Se consigue una mayor dureza Shore
utilizando una mayor cantidad de termoplástico. Las durezas Shore inferiores se consiguen aumentando
la cantidad de TPE. Menos termoplástico en proporción a mucho TPE significa una menor dureza. Se
descubrió sorprendentemente que el TPE actúa como plastificante polimérico en la fase termoplástica
(T).

40 [0035] Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un procedimiento para cambiar/ajustar la
dureza Shore de composiciones de elastómeros termoplásticos (preferentemente composiciones de
elastómeros termoplásticos conforme a la invención) sin que estas sufran deterioros sustanciales en la
deformación permanente por compresión y/o en el alargamiento a la rotura y/o en la resistencia a la
45 tracción, donde las composiciones de elastómeros termoplásticos tienen una fase termoplástica (T) y
una fase elastomérica (EL), donde T comprende un termoplástico (TP) y un elastómero termoplástico
(TPE), donde en la fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos se mantiene igual la
relación de peso EL:T en comparación con una composición de referencia con dureza Shore
predeterminada, pero se varía la relación de peso TP:TPE, donde la deformación permanente de las
50 composiciones de elastómeros termoplásticos, medida tras 24 horas a 120°C, no asciende a más de un
10 % de puntos, y/o el alargamiento a la rotura y/o la resistencia a la tracción de las composiciones de
elastómeros termoplásticos no desciende a más de un 10 % , en comparación con la composición de
referencia, respectivamente.

55 [0036] Otra ventaja del procedimiento conforme a la invención es que la procesabilidad del material
obtenido no cambia sustancialmente cuando la relación de peso TP:TPE varía y la relación de peso EL:T
se mantiene relativamente constante.

60 [0037] En otro modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención se prefiere que en la
fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos se varíe la relación de peso TP:TPE en
comparación con la composición de referencia, de tal manera que la cantidad de TP o TPE se
incremente al menos en un 1 % del peso, preferentemente al menos en un 3% del peso, y se prefiere en
particular en un 5% del peso y la cantidad correspondiente del otro se reduzca en el mismo porcentaje
en peso.

[0038] En otro modo de ejecución del procedimiento conforme a la invención se prefiere que la fase termoplástica de la composición de referencia no contenga ningún termoplástico.

5 [0039] La optimización de las propiedades de una composición de elastómeros termoplásticos, como la deformación permanente, el alargamiento a la rotura o la resistencia a la tracción, se lleva a cabo preferentemente en un primer paso. Este primer paso comprende la selección de los TPE, los termoplásticos, los elastómeros y, en su caso, el sistema de reticulación utilizados, así como las correspondientes relaciones cuantitativas. El resultado es una composición que sirve como composición
10 de referencia en el sentido del procedimiento conforme a la invención antes de que la dureza sea ajustada en las composiciones modificadas. Una vez que se han encontrado las materias primas correctas y la relación correcta de peso EL: T para una deformación permanente óptima, un alargamiento a la rotura óptimo y/o una resistencia a la tracción óptima, se varía la dureza Shore de la composición durante un segundo paso mediante el cambio de la relación de peso TP:TPE. En otras palabras, el procedimiento conforme a la invención para cambiar/ajustar la dureza Shore de una
15 composición termoplástica es un procedimiento de cribado. De esta manera, las propiedades de los elastómeros termoplásticos conforme a la invención pueden ser ajustadas o modificadas según se desee. Además de una composición de referencia, el procedimiento conforme a la invención proporciona otras composiciones con la dureza Shore modificada. De este modo, se pueden satisfacer de forma
20 óptima los requisitos de una aplicación o de un campo de aplicación. En lugar de solo una composición optimizada de elastómeros, se puede ofrecer en el mercado una serie con diferentes grados de dureza con el mismo alto nivel de propiedades.

[0040] Además, es preferible que la deformación permanente de las composiciones de elastómeros termoplásticos, medida después de 24 horas a 120 °C, no sea superior en más de un 5 % y/o que el alargamiento a la rotura y/o la resistencia a la tracción de las composiciones de elastómeros termoplásticos no sean inferiores en más de un 5 %, y más preferentemente que sean al menos iguales, siempre en comparación con la composición de referencia. Se prefiere en particular que la deformación permanente sea menor que en la composición de referencia. Además, se prefiere que el alargamiento a la rotura y/o la resistencia a la tracción sean mayores que en la composición de referencia.

[0041] En el procedimiento conforme a la invención, se prefiere que la relación de peso EL:T se sitúe en un rango de 100:25 a 100:80, más preferiblemente en un rango de 100:35 a 100:70 y se prefiere en particular en un rango entre 100:40 y 100:60.

[0042] Además, se prefiere que la relación TP:TPE varíe de 5:95 a 95:5, más preferentemente en un rango de 10:90 a 80:20 y se prefiere en particular en un rango de 15:85 a 60:40.

[0043] Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para fabricar composiciones de elastómeros termoplásticos (preferentemente composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención), donde una fase elastomérica (EL) y una fase termoplástica (T), donde T comprende al menos un termoplástico (TP) y al menos un elastómero termoplástico (TPE), se mezclan a una temperatura por encima del punto de fusión y reblandecimiento del TP y TPE, donde la relación de peso EL:T se sitúa en un rango entre 100:25 y 100:80.

[0044] Durante la fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención, las composiciones que contienen la fase elastomérica (EL) y la fase termoplástica (T) están preferentemente sujetas a un proceso de mezcla continua a una temperatura superior a la temperatura más alta de fusión y/o reblandecimiento del TP y TPE. Las temperaturas preferidas por encima de las temperaturas de fusión y/o reblandecimiento del TP y TPE se enumeran más adelante. Asimismo, se enumeran más abajo las diferentes variantes preferidas del procedimiento de fabricación conforme a la invención y los componentes utilizados en ellas.

[0045] Las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención o las composiciones de elastómeros termoplásticos modificadas o fabricadas conforme a la invención se caracterizan por una resistencia térmica y química muy alta mostrando a la vez parámetros mecánicos muy buenos en un rango de dureza Shore A muy amplio de 10 a 100 ShA.

Descripción detallada de la invención

60 [0046] Los componentes mencionados anteriormente y los utilizados en las composiciones de elastómeros termoplásticos y en los procedimientos conforme a la invención en adelante se abrevian mediante las siguientes letras y se describen con más detalle a continuación:

A:	Elastómero
B:	Elastómero termoplástico
C:	Termoplástico
D:	Plastificante
5 E:	Agente reticulante
F:	Coagente reticulante
G:	Estabilizador, adyuvante, colorante
H:	Material de relleno
I:	Compatibilizador

10

Componente A: Elastómero

15 [0047] La fase elastomérica (EL) puede comprender cualquier elastómero conocido en el estado de la técnica que sea compatible o miscible con la fase termoplástica (T). Preferentemente el elastómero se selecciona del grupo formado por caucho estireno-butadieno (SBR), copolímeros en bloque de estireno (SBC), caucho nitrilo-butadieno (NBR), caucho nitrilo-butadieno hidrogenado (H-NBR), caucho nitrilo-butadieno carboxilado (X-NBR), copolímeros etileno-vinilacetato (EVM), caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho natural (NR), caucho butilo (IIR), caucho halobutilo (IIR halogenado), caucho isopreno (IR), caucho de cloropreno (CR), caucho de acrilato (ACM), caucho etileno-acrilato (AEM), caucho epiclorhidrina (ECO), caucho natural epoxidado, caucho de silicona y sus mezclas.

25 [0048] Los copolímeros etileno-vinilacetato (EVM) son copolímeros de una α -olefina, preferiblemente etileno, y vinilacetato. Los EVM están disponibles en el mercado, por ejemplo con los nombres comerciales Levapren® o Levamelt® de Lanxess Deutschland GmbH. Los copolímeros de α -olefina preferidos que se utilizan conforme a la invención son los copolímeros de etileno-vinilacetato Levamelt® 400, Levamelt® 450, Levamelt® 452, Levamelt® 456, Levamelt® 500, Levamelt® 600, Levamelt® 700, Levamelt® 800 y Levamelt® 900 con un $60 \pm 1,5$ % en peso de vinilacetato, $70 \pm 1,5$ % en peso de vinilacetato, 80 ± 2 % en peso de vinilacetato y 90 ± 2 % en peso de vinilacetato, o los tipos Levapren® correspondientes, donde se prefiera en particular Levamelt® 600. Un copolímero acetato de vinilo- α -olefina puede utilizarse como componente en las composiciones conforme a la invención, pero también es posible utilizar mezclas de dos o más copolímeros acetato de vinilo- α -olefina. La reticulación del EVM se realiza con peróxido.

35 [0049] El caucho nitrilo-butadieno (NBR) es un copolímero de acrilonitrilo (ACN) y 1,3-butadieno. En este, el contenido de nitrilo puede variar. Debido a sus enlaces dobles, el NBR puede ser reticulado tanto con peróxido como con resinas fenólicas o azufre. La reticulación por peróxido y la reticulación mediante resinas fenólicas son los métodos preferidos utilizados en las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención. Ejemplos de NBR que pueden ser utilizados conforme a la invención disponibles en el mercado se conocen por los nombres comerciales Perbunan®, Krynac®, Buna® N, o Europrene® N.

45 [0050] El caucho nitrilo-butadieno hidrogenado (H-NBR) se obtiene por hidrogenación de los enlaces dobles que se hallan en el NBR. El H-NBR puede ser reticulado por peróxido. Ejemplos de H-NBR que pueden ser utilizados conforme a la invención disponibles en el mercado se conocen por los nombres comerciales THERBAN® (Lanxess) y THERBAN® AT (Lanxess).

50 [0051] El llamado caucho nitrilo-butadieno carboxilado (X-NBR) es un NBR que contiene grupos de ácido carboxílico en los enlaces dobles del butadieno. Los grupos de ácido carboxílico se distribuyen aleatoriamente a través del polímero y tal polímero contiene preferentemente grupos de ácido carboxílico en un 10 % o menos, referidos al número posible de enlaces dobles carbono-carbono carboxilables en el polímero. Debido a los grupos carboxílicos contenidos en el polímero, el X-NBR puede ser reticulado no sólo por reticulación peróxida y con resina fenólica, sino también por los iones metálicos, que pueden ser reticulados de manera coordinativa por los grupos de ácido carboxílico (desprotonados). Un ejemplo de un X-NBR que puede ser utilizado conforme a la invención disponible en el mercado se conoce por el nombre comercial Krynac® X (Lanxess).

60 [0052] El caucho estireno-butadieno (SBR) es un copolímero de estireno y 1,3-butadieno, donde conforme a la invención el contenido de estireno debe ser inferior al 25 % (en proporción al contenido de butadieno), ya que con un mayor contenido de estireno el caucho muestra propiedades termoplásticas. El SBR puede ser reticulado tanto por peróxido como por resinas fenólicas y por azufre. En las composiciones conforme a la invención, se utilizan aquí preferentemente la reticulación por peróxido y la reticulación mediante resinas fenólicas. Ejemplos de SBR utilizables conforme a la invención disponibles en el mercado se conocen por los nombres comerciales KRALEX® SBR y Europrene® SBR.

- 5 [0053] Los copolímeros en bloque de estireno (SBC) son copolímeros de diferentes bloques de polímeros, de los cuales al menos uno es un bloque de poliestireno. Más preferiblemente, sin embargo, muestra un SBC la estructura de un copolímero tribloque en el que el bloque central está compuesto por un polímero distinto al poliestireno, donde ambos bloques en los extremos forman un bloque de poliestireno. Como elastómeros termoplásticos, representan un caso especial conforme a la invención. Conforme a la invención, los SBC se dividen en SBC reticulables (SBC-V) y SBC no reticulados.
- 10 [0054] Un ejemplo de un SEB no reticulado es el SEBS (estireno-etileno-butileno-estireno). Los SEBS son copolímeros tribloque de 1,3-butadieno y estireno. El polímero SEBS está compuesto por tres bloques, donde los dos bloques extremos están polimerizados con poliestireno y el bloque central con butadieno.
- 15 El polímero es entonces hidrogenado a continuación. Otro ejemplo de un SBC que puede ser utilizado conforme a la invención y que no está reticulado es el SEPS (estireno-etileno/propileno-estireno). Otros ejemplos aquí son todos los otros SBC conocidos que han sido hidrogenados y, por lo tanto, no contienen dobles enlaces C-C. Si los SBC hidrogenados (p. ej., SEBS, SEPS hidrogenado, SEEPS hidrogenado, etc.) se utilizan en la fase elastomérica (EL) conforme a la invención, es preferible mezclarlos intensamente con la fase termoplástica (T) para fabricar las composiciones de elastómeros termoplásticos. Ejemplos de SBC hidrogenados disponibles en el mercado para ser usados conforme a la invención se conocen por los nombres comerciales Kraton®, Septon®, Europrene® y Taipol®.
- 20 [0055] Los SBC-V son SBC que contienen un grupo reticulable, como por ejemplo SBS (estireno-butadieno-estireno), SIS (estireno-isopreno-estireno), SIBS (estireno-isopreno/butadieno-estireno), un SBC con bloque de α -metilestireno y un bloque de isopreno, o un copolímero de bloque de estireno con bloque (blando) de polidieno con vinilo.
- 25 [0056] El SBC con bloque de α -metilestireno y un bloque de isopreno es un copolímero tribloque copolimerizado con α -metilestireno e isopreno. Los dos bloques extremos están polimerizados con α -metilestireno, mientras el bloque central está compuesto por monómeros de isopreno polimerizado. El producto con el nombre comercial Septon® V (Kuraray) es un polímero de este tipo y puede ser reticulado con peróxido, pero conforme a la invención también puede ser utilizado sin que sea reticulado. Conforme a la invención, se prefiere aquí la reticulación por peróxido.
- 30 [0057] El copolímero de bloque de estireno con el bloque blando de polidieno con vinilo es un copolímero tribloque copolimerizado con estireno e isopreno polimerizado predominantemente con vinilo. Los dos bloques extremos están polimerizados con estireno, mientras que el bloque central está formado por monómeros de isopreno polimerizado con un carácter predominantemente vinílico. El producto con el nombre comercial Hybrar® (Kuraray) es un polímero de este tipo y puede ser reticulado por peróxido así como por resinas fenólicas o azufre, pero también puede ser utilizado sin que sea reticulado conforme a la invención. Conforme a la invención, se utilizan aquí preferentemente la reticulación por peróxido y la reticulación mediante resinas fenólicas.
- 35 [0058] El SBS es un copolímero tribloque copolimerizado a partir de estireno y 1,3-butadieno. Los dos bloques extremos están polimerizados con estireno, mientras que el bloque central está compuesto por monómeros de 1,3-butadieno polimerizados. El producto con el nombre comercial Kraton® D (Kraton) es un polímero de este tipo y puede ser reticulado por peróxido y con resinas fenólicas o azufre, pero también puede ser utilizado sin que sea reticulado conforme a la invención. Conforme a la invención, se utilizan aquí preferentemente la reticulación por peróxido y la reticulación mediante resinas fenólicas.
- 40 [0059] Si se utiliza caucho etileno-acrilato (AEM) como elastómero conforme a la invención, la reticulación puede realizarse por peróxido, iones metálicos o compuestos de diamina. El AEM es un copolímero de etileno y metilacrilato. Está disponible comercialmente por ejemplo como Vamac® de la empresa Du Pont.
- 45 [0060] Los cauchos de acrilato (ACM) son copolímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico y otro polímero de vinilo, como por ejemplo un copolímero de éster de ácido acrílico y 2-cloroetil-vinil-éter o un copolímero de éster de ácido acrílico y acrilonitrilo. El tipo de reticulación de estos polímeros depende de los comonómeros utilizados.
- 50 [0061] El caucho natural (NR) es un homopolímero del isopreno que tiene casi exclusivamente un enlace 1,4-cis. Típicamente, el peso molecular medio M_w es de $2 \cdot 10^6$ g/mol. Si el caucho natural se utiliza como elastómero conforme a la invención, se reticula preferentemente con peróxido, fenoles o mediante azufre.
- 55 [0062] El caucho isopreno (IR) es la variante producida sintéticamente del caucho natural. Se
- 60

5 diferencia de este último principalmente por su pureza química ligeramente inferior. Esto se debe a que los catalizadores utilizados para la polimerización son menos efectivos que las enzimas que se encuentran en la naturaleza. La pureza del caucho natural es preferentemente superior al 99,9 %, mientras que en el caso de los IR fabricados sintéticamente sólo alcanza entre el 92 % y el 97 %, dependiendo del catalizador utilizado. Al igual que el caucho natural, el IR también puede ser reticulado con peróxido, fenoles o azufre. Preferentemente la reticulación se realiza con fenoles o con la ayuda de peróxidos.

10 [0063] El caucho etileno-propileno-dieno (EPDM) es un caucho sintético terpolímero. El EPDM es un copolímero aleatorio con una estructura de polímero saturada. La fabricación se lleva a cabo preferentemente con metaloceno o con catalizadores Ziegler-Natta a base de compuestos de vanadio y cloruros de alquilo de aluminio. Como dieno se utilizan dienos no conjugados, de los cuales sólo interviene un doble enlace en la formación de la cadena del polímero, de modo que otros enlaces dobles quedan fuera de la propia estructura de la cadena y pueden ser reticulados con azufre, peróxido o fenoles. Como componente dieno se utiliza el dicitropentadieno (DCP), el 1,4-hexadieno o el etilideno norborneno (ENB, IUPAC: 5-etilideno-2-norborneno). Los dienos difieren en cuanto a la velocidad de reticulación. El DCP tiene la reactividad más baja, el ENB la más alta.

20 [0064] El caucho butilo (IIR) también se conoce como caucho isobuteno-isopreno. Es un plástico del grupo de los elastómeros y pertenece a los cauchos sintéticos. El IIR es un copolímero de isobuteno e isopreno, que comprende preferentemente el isobuteno en una cantidad de 95 a 99 % mol y el isopreno en una cantidad de 1 a 5 % mol referido al peso molecular total. Conforme a la invención, se reticula preferentemente mediante fenoles o con la ayuda de azufre.

25 [0065] El caucho halobutílico (IIR halogenado) es caucho butilo preferentemente halogenado con cloro o bromo. A ese fin se disuelve el caucho preferentemente en un disolvente inerte y se añade gas de cloro o bromo líquido mientras se remueve enérgicamente. Los haluros de hidrógeno resultantes se neutralizan con una solución de hidróxido de sodio

30 [0066] El caucho de cloropreno (CR) también se denomina caucho de policloropreno o clorobutadieno y es un caucho sintético también conocido bajo la marca Neopren®. Neopren® es una marca de la empresa DuPont; los nombres comerciales de otros fabricantes son p. ej. Baypren® de Lanxess. Se produce por polimerización del 2-cloro-1,3-butadieno (cloropreno).

35 [0067] El caucho de epiclorhidrina (ECO) se produce mediante polimerización por apertura de anillo de la epiclorhidrina, opcionalmente en presencia de otros comonómeros. El caucho de epiclorhidrina, por ejemplo, está disponible en el mercado bajo el nombre comercial HydrinECO® de la empresa Zeon.

40 [0068] Los cauchos de silicona se producen a partir de masas convertibles a un estado con propiedades elásticas de la goma, que contienen poli(organo)siloxanos y tienen grupos accesibles para reacciones de reticulación. En otras palabras, los cauchos de silicona son poli(organo)siloxanos que están reticulados con un agente reticulante. La reticulación puede realizarse mediante peróxidos (orgánicos), pero también puede lograrse mediante la adición catalítica de grupos Si-H a grupos vinilo combinados con silicio, donde ambos grupos están incorporados a las cadenas de polímeros o en su extremo.

[0069] Se entiende por caucho natural epoxidado un caucho natural, tal y como se ha definido previamente, que ha sido epoxidado.

50 Componente B: Elastómero termoplástico (TPE):

[0070] Como se mencionó anteriormente, conforme a la invención el elastómero termoplástico es un TPC, TPA, TPO o TPU, donde el TPC y el TPA son los preferidos conforme a la invención. El experto en la materia está familiarizado con los TPE correspondientes y su fabricación.

55 [0071] Preferentemente los TPC adecuados conforme a la invención (TPE a base de copoliéster) son generalmente copoliésteres en forma de copolímeros que contienen unidades de monómeros en la cadena principal del polímero unidas por grupos de ésteres (-C(=O)-O-). Estos elastómeros termoplásticos de copoliéster pueden fabricarse mediante policondensación. Estos copoliésteres son preferentemente copoliésteres multibloque, que suelen tener segmentos cristalinos de bloques duros (X) y segmentos amorfos de bloques blandos (Y). El experto en la materia conoce los componentes monoméricos adecuados para la construcción de bloques duros (X) y bloques blandos (Y) en copoliésteres multibloque. Los copoliésteres preferidos conforme a la invención muestran puntos de fusión o puntos de reblandecimiento en un rango de 160° C a 300 °C, preferiblemente de 165 °C a 270

°C, y se prefiere en particular de 170 °C a 220 °C. Los TPC preferidos de la presente invención son poliésteres multibloque lineales con distribución aleatoria de bloques de poliéster duros de alta temperatura de fusión y bloques de poliéster blandos de baja temperatura de fusión. A este respecto, los bloques duros forman zonas cristalinas, los bloques blandos zonas amorfas, que provocan un comportamiento elástico a las temperaturas de aplicación del TPC. Los bloques de poliéster duro están preferentemente compuestos por ácidos dicarboxílicos de cadena corta con menos de 4 átomos de C o ácidos dicarboxílicos aromáticos o mezclas de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren los ácidos dicarboxílicos aromáticos, y se prefiere en particular el ácido isoftálico o el ácido tereftálico. El componente alcohol es también preferentemente difuncional y está compuesto por dioles de alquilo de cadena corta o dioles de polioxialquilenos con menos de 3 unidades repetitivas o mezclas de dioles diferentes. Se prefieren los dioles de cadena corta como el etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, y se prefiere en particular 1,4-butanodiol. Los bloques de poliéster blando están compuestos preferentemente de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos, preferentemente ácidos dicarboxílicos aromáticos, y se prefieren muy especialmente el ácido isoftálico o ácido tereftálico. Se utilizan diferentes tipos de dioles para crear zonas blandas en los TPC, dioles de poliéter como polietilenglicoles, polipropilenglicoles, polietilenglicoles de copropileno, politetrametilenglicoles o dioles de poliéster blandos formados por ácidos alcanodicarboxílicos, como por ejemplo el ácido adipico o el ácido sebácico, y alcanodioles, o dioles de policaprolactona o dioles de policarbonato alifático. Sin embargo, también se pueden utilizar mezclas de dioles. Se prefieren las zonas duras del TPC, compuestas de ácido tereftálico y dioles de cadena corta, y se prefiere en particular 1,4-butanodiol, combinadas con zonas blandas, preferentemente compuestas de ácido tereftálico y poliéter dioles, y se prefiere muy especialmente el politetrametilenglicol. Los copoliésteres adecuados como componente B en las composiciones conforme a la invención pueden ser fabricados de acuerdo con los procedimientos conocidos por los expertos en la materia, o están disponibles en el mercado. Los copoliésteres adecuados disponibles en el mercado son p. ej. TICONA - Riteflex®, P.GROUP - PIBIFLEX®, DSM - Arnitel®, Kolon - KOPEL - PEL®, PTS - Uniflex®, Ria-Polymers - Riaflex®, LG Chem. - KEYFLEX®, y DuPont - Hytrel®.

[0072] Los TPA de la presente invención se caracterizan por el hecho de que como segmentos duros y cristalinos contienen poliamidas. Las zonas blandas y amorfas están formadas por poliéteres y/o poliésteres. Se distingue entre poliésteramidas, poliéteresteramidas, policarbonatoesteramidas y poliéter-bloqueamidas. Las poliésteramidas, poliéteresteramidas y policarbonatoesteramidas se forman por reacción de diisocianatos aromáticos con ácidos dicarboxílicos alifáticos que forman los bloques de poliamida, y poliésteres alifáticos terminados en carboxilo (que dan como resultado poliésteramidas), éteres de poliéster alifáticos terminados en carboxilo (que dan como resultado poliéteresteramidas) y dioles de policarbonato terminados en carboxilo (que dan como resultado policarbonatoesteramidas). Las poliéter-bloqueamidas se forman por la reacción de las poliamidas terminadas en carboxilo y los dioles de poliéter terminados en hidroxilo. Se prefiere como TPA las poliéter-bloqueamidas, y se prefiere en particular aquellos con politetrametilenglicol como segmento blando. Los TPA disponibles en el mercado son Arkema - Pebax®, DK Kunststoffservice GmbH - Multiflex® y EVONIK Industries/Degussa - VESTAMID® E.

[0073] Como TPO conforme a la invención se consideran los polímeros descritos, preferentemente los copolímeros en bloque, en el capítulo 5 de "G. Holden, H. R. Kricheldorf, R. P. Quirk (Eds.), Thermoplastic Elastomers, Carl Hanser Verlag, 3rd Ed., Munich (2004)", (cap. 5.3). Se prefiere en particular para el uso aquí descrito los TPO formados a partir de copolímeros en bloque de PP y PE.

[0074] Los TPU preferidos en el sentido de la presente invención son los elastómeros termoplásticos a base de poliuretano, como los tipos Desmopan®, Texin® y Utechllan® disponibles de Bayer. Componente C: Termoplástico (TP):

[0075] Los termoplásticos adecuados como componente C conforme a la invención son preferentemente miscibles con el TPE en la fase termoplástica (T) en cualquier proporción. Se prefieren en particular los termoplásticos cuya composición química corresponda a la composición química de uno de los bloques del TPE utilizado.

[0076] Como se ha explicado anteriormente, el termoplástico es un poliéster, una poliamida o un poliuretano.

[0077] Cuando se utiliza un poliéster como termoplástico, se debe tener cuidado de que solo se utilicen poliésteres que muestren realmente propiedades termoplásticas. Conforme a la invención se excluyen explícitamente los poliésteres que no tienen propiedades termoplásticas, en particular los poliésteres utilizados como plastificantes, o las resinas de poliéster. Se prefiere conforme a la invención el uso de poliéster con un peso molecular medio de > 10.000 g/mol. Lo mismo se aplica si se utilizan

poliamidas o poliuretanos como termoplásticos. También es preferible utilizar poliésteres que tengan unidades aromáticas en la cadena principal del polímero.

5 [0078] Ejemplos de poliésteres que pueden ser utilizados conforme a la invención son los tereftalatos de polialquileno o los ftalatos de polialquileno, donde se prefieren los tereftalatos de polialquileno. Cabe mencionar que se prefiere en particular aquí el tereftalato de polibutileno (PBT), que corresponde al segmento duro del TPC, y, por lo tanto, se utiliza con él, por ejemplo, en la fase termoplástica (T).

10 [0079] Por ejemplo, las poliamidas (PA) son también particularmente adecuadas para el uso de TPA (contiene en los segmentos duros PA12) en la fase termoplástica (T).

15 [0080] Cuando se utiliza TPU como componente B, los segmentos de uretano son similares a los del grupo amida, de modo que el PA y el TPU pueden mezclarse y también utilizarse juntos en la fase termoplástica (T). Además, para los TPU también son adecuados conforme a la invención los policarbonatos (PC) como componente B, así como el acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) como componente C.

20 [0081] Los tereftalatos de polialquileno se fabrican preferentemente por policondensación de ácido tereftálico y alquildiol. Se prefiere en particular usar 1,4-butanodiol como alquildiol, resultando en tereftalato de polibutileno (PBT). Los tereftalatos de polialquileno usados preferiblemente conforme a la invención tienen puntos de fusión o de reblandecimiento en un rango de 160 °C a 300 °C, preferiblemente de 175 °C a 270 °C, y se prefiere en particular de 200 °C a 230 °C. Los nombres comerciales conocidos y sus fabricantes son: Arnite® (DSM), Celanex® (Ticona), Crastin® (DuPont), DYLOX® (Hoffmann + Voss GmbH), Later® (LATI), Pocan® (Lanxess), Schuladur® (A. Schulman), Ultradur® (BASF), Valox® (Sabic Innovative Plastics) y VESTODUR® (Evonik Industries AG).

30 [0082] Las poliamidas (PA) son productos de condensación de ácidos aminocarboxílicos, lactamas y/o ácidos dicarboxílicos y diaminas. Las PA utilizadas conforme a la invención pertenecen al amplio espectro de diferentes poliamidas conocidas por el experto en la materia (PA6 PA6.6 PA12 etc). Las PA utilizadas conforme a la invención tienen puntos de fusión o de reblandecimiento en un rango de 160 °C a 300 °C, preferentemente de 165 °C a 270 °C, y se prefiere en particular de 180 °C a 230 °C. Los nombres comerciales conocidos y sus fabricantes son: Akulon (DSM), Durethan (Lanxess), Frianyl (NILIT Plastics Europe, anteriormente Frisetta Polymer), Akromid (Akroloy), Schulamid (A. Schulman), Technyl (Rhodia), Torzen (Invista), Ultramid, Miramid (BASF), UNYLN (UNYLN Polymers), Vestamid (Evonik Industries) y Zytel (DuPont).

Componente D: Plastificante:

40 [0083] Los plastificantes adecuados son generalmente conocidos por el experto en la materia. Los plastificantes adecuados para elastómeros polares (EVM, NBR, H-NBR X-NBR, AEM, ACM, etc.) son, p. ej., plastificantes de éster, como los ésteres de ácido ftálico, o el ftalato de dioctilo, el ftalato de diisocilo, el ftalato de dinonilo o el ftalato de diisodocilo; ésteres alifáticos, como ésteres de ácido dioctilo o ésteres de ácido diocilsebácico; ésteres de ácido fosfórico, como ésteres del ácido tricresilfosfórico, ésteres del ácido difenílico-cresílico o trioctilfosfato; poliéster, como ésteres del ácido poliftálico, ésteres del ácido poliadípico o poliéster-éter.

50 [0084] Los plastificantes adecuados para los elastómeros no polares (SBR, EPDM, SBC, etc.) son los aceites minerales o blancos técnicos o médicos, los aceites nativos, tales como el aceite de soja o de colza, los ésteres alquilo-sulfónicos, en particular los ésteres alquilo-sulfonilfenílicos, en los que los sustituyentes alquílicos contienen cadenas alquilo lineales y/o ramificadas con >5 átomos de C.

55 También los ésteres di- o trialquílicos del ácido melítico, en los que los sustituyentes alquílicos preferentemente contienen cadenas alquílicas lineales y/o ramificadas con >4 átomos de C. Asimismo, se pueden usar como plastificantes también los ésteres alquílicos de los ácidos di-, tri- y policarboxílico más complejos, en los que los sustituyentes alquílicos son preferentemente cadenas alquílicas lineales y/o ramificadas. Algunos ejemplos son el éster bis-2-etilhexílico del ácido adípico y el acetilcitrate de tributilo. Además, los ésteres de ácido carboxílico de mono- y/o polialquilenglicoles también pueden utilizarse como plastificantes como, por ejemplo, el glicoladipato de etileno. Las mezclas de las clases de sustancias descritas también pueden utilizarse como plastificantes adecuados.

60 Componente E: Agente reticulante:

[0085] Dependiendo del elastómero utilizado, un experto en la materia sabe qué agente reticulante puede utilizar para llevar a cabo la reticulación. Conforme a la invención, los elastómeros mencionados

previamente se pueden reticular mediante la adición de peróxidos, resinas fenólicas, azufre o iones metálicos.

5 [0086] Los peróxidos adecuados como iniciadores de reticulación por radicales (agentes reticulantes) son conocidos por el experto en la materia. Ejemplos de ello son los peróxidos orgánicos, p. ej. peróxidos de alquilo y arilo, ésteres perácido de alquilo, ésteres perácido de arilo, peróxidos diacéticos, peróxidos polivalentes como el 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano-3 (p. ej. Trigonox® 145-E85 o Trigonox® 145-45 B), peróxido de di-terc-butilo (p. ej. Trigonox® B), 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (p. ej. Trigonox® 101), peróxido de terc-butil-cumilo (p. ej. Trigonox® T), di-terc-butilperoxiisopropil(benceno) (p. ej. Perkadox® 14-40), peróxido de dicumilo (p. ej. Perkadox® BC40), peróxido de benzoilo, 2,2-di(terc-butilperoxi)-diisopropil benceno (p. ej. Vulcup® 40 AE), 3,2,5-trimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano y (2,5-di(terc-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 3,3,5,7,7-pentametil-1,2,4-trioxepano (p. ej. Trigonox® 311).

15 [0087] Se prefieren aquellos peróxidos cuyas temperaturas de reticulación sean superiores a las temperaturas de fusión o de reblandecimiento del componente A. Debido a la alta temperatura de fusión o de reblandecimiento de los componentes B y C utilizados como fase termoplástica conforme a la invención, la reticulación de la fase elastomérica para la fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos tiene lugar preferentemente conforme a la invención en una colada adecuadamente calentada. Esto requiere - en un modo de ejecución preferido - el uso de peróxidos con altas temperaturas de reticulación. Los peróxidos con temperaturas de reticulación más bajas (habituales) se desintegran ya al primer contacto con el polímero fundido y no se mezclan homogéneamente y reticulan la fase elastomérica de forma insuficiente o no homogénea. Por lo tanto, se prefiere en particular utilizar peróxidos conforme a la invención con temperaturas de reticulación de ≥ 175 °C, se prefieren en particular los de ≥ 180 °C, se prefieren en especial los de ≥ 185 °C, mejor aún los de ≥ 190 °C y en especial aún más los de ≥ 200 °C.

20 [0088] Cuando se utiliza un peróxido como agente reticulante, conforme a la invención se prefiere, además, que las composiciones de elastómeros termoplásticos (aún reticulables) contengan el peróxido en una cantidad de 0,2 a 10 partes de peso por cada 100 partes de peso de la fase elastomérica (EL) (phr), preferiblemente de 0,5 a 8 phr, y se prefiere en particular de 1 a 6 phr.

30 [0089] Especialmente cuando se utilizan cauchos que contienen dieno como componente A, p. ej. tanto SBR o NBR como H-NBR o EPDM, las resinas fenólicas también son adecuadas para la reticulación del componente A, además de la reticulación por peróxido. En este caso se utilizan preferentemente resinas fenólicas con una reactividad suficientemente alta a temperaturas de mezcla de al menos 220 °C. También cabe mencionar aquí las resinas fenólicas bromadas.

35 [0090] El experto en la materia conoce el uso de ciertos compuestos inorgánicos para acelerar la reticulación de la resina fenólica. Por ejemplo, el SnCl₂ y/o ZnO y/o ZnCl₂ pueden utilizarse para acelerar y catalizar la reacción. Sin embargo, también se pueden utilizar elastómeros que contengan halógenos. Se prefiere en particular el ZnO, ya que también actúa como catalizador.

40 [0091] También es útil añadir donadores de halógenos en forma de ácidos de Lewis o goma de cloropreno a las resinas fenólicas no bromadas. Así, en las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la presente invención puede utilizarse como agente reticulante una combinación de al menos una resina fenólica y al menos un ácido de Lewis que contenga Cl, preferentemente SnCl₂. Como ácido de Lewis que contenga Cl se utiliza preferentemente ZnCl₂ o SnCl₂, aunque se prefiere que se use adicionalmente ZnO al utilizar SnCl₂. Como alternativa a los ácidos de Lewis mencionados anteriormente también puede utilizarse una mezcla de caucho de cloropreno y ZnO. En el caso del uso de resinas fenólicas bromadas, preferentemente no se considera necesario utilizar un ácido de Lewis, pero entonces es preferible utilizar ZnO adicionalmente. Las resinas fenólicas adecuadas para este propósito son conocidas por el experto en la materia y se obtienen generalmente mediante reacción del fenol con aldehídos (resina fenol-formaldehído). Las resinas fenólicas adecuadas para ello son, p. ej., los productos de reacción de octilfenol con formaldehído, p. ej. SP-1045 H (SP-1045, HRJ-10518 H de Schenectady International Inc.), que es una resina octilfenol-formaldehído que contiene grupos metilo o, en el caso de las resinas fenólicas bromadas, resinas octilfenólicas bromadas, por ejemplo aquellas con los nombres comerciales SP-1055 o SP-1056. El experto en la materia conoce los ácidos de Lewis adecuados que contienen Cl. Se prefiere utilizar SnCl₂ o caucho de cloropreno.

55 [0092] Cuando se utiliza la combinación de al menos una resina fenólica con al menos un ácido de Lewis que contiene Cl, preferentemente SnCl₂, se prefiere utilizar la al menos una resina fenólica en una cantidad de 2 a 5 partes del peso en relación al peso total de la composición de elastómeros

termoplásticos, y el ácido de Lewis que contiene Cl se utiliza preferentemente en una cantidad de 0,2 a 0,7 partes del peso en relación al peso total de la composición de elastómeros termoplásticos.

5 [0093] La reticulación con azufre es uno de los métodos más antiguos de reticulación de cauchos conocidos por el experto en la materia de este campo.

Componente F: Coagente reticulante:

10 [0094] En un modo de ejecución preferido conforme a la invención, las composiciones de elastómeros termoplásticos contienen adicionalmente al menos un coagente reticulante como componente F. El coagente reticulante se utilizará en una proporción de peso elastómero-coagente reticulante en un rango de 100:10 a 100:2 y más preferiblemente en el rango de 100:8 a 100:3.

15 [0095] Los coagentes reticulantes adecuados para peróxidos como agentes reticulantes pertenecen, por ejemplo, al grupo formado por isocianurato de trialilo (TAIC) (p. ej. DIAK™-7 de DuPont), trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) (p. ej. Rhenogran® TRIM S de Rheinchemie), N,N'-m-fenilenodimaleimida (p. ej. HVA-2® de DuPont Dow), cianuro de trialilo (TAC), polibutadieno líquido (p. ej. Ricon® D153 de Ricon Resins), p-quinodioxona, p,p'-dibenzoilquinodioxina, N-metil-N,N'-dinitrosoanilina, nitrobenzeno, difenilguanidina, trimetilolpropano-N,N'-m-fenileno-maleimida, N-metil-N,N'-m-fenilenodimaleimida, divinilbenceno, monómeros de metacrilato polifuncionales tales como el dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y metacrilato de alilo, y monómeros vinílicos polifuncionales como el butirato de vinilo y el estearato de vinilo. Los coagentes reticulantes preferentemente utilizados se seleccionan del grupo formado por el trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM), isocianurato de trialilo (TAIC), N,N'-m-fenilenodimaleimida, cianurato de trialilo (TAC) y polibutadieno líquido. Se prefiere en particular el trimetacrilato de trimetilolpropano (TRIM) como coagente reticulante. Es posible utilizar uno o dos o más coagentes reticulantes juntos en los compuestos reticulables conforme a la invención.

30 Componentes G a I:

[0096] Los componentes adecuados G a I son generalmente conocidos por el experto en la materia. A continuación se presentan ejemplos de materiales de relleno, estabilizadores, adyuvantes, colorantes y compatibilizadores adecuados:

35 Componente H: Materiales de relleno:

40 [0097] Los materiales de relleno adecuados son, p. ej. negro de humo, tiza (carbonato de calcio), caolín, sílice, talco (silicato de magnesio), hidrato de óxido de aluminio, silicato de aluminio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, silicato de calcio, silicato de magnesio, sulfato de bario, carbonato de zinc, caolín calcinado (p. ej. Polestar® 200 P), óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de titanio, óxido de aluminio, óxido de zinc, caolines silanizados, silicato silanizado, tiza recubierta, caolines tratados, sílice pirogénica, sílice pirogénica hidrofóbica (p.ej. Aerosil® 972), sílice precipitada sintética amorfa (arena de sílice), negro de humo industrial, grafito, materiales de relleno a nanoescala como nanofibras de carbono, nanopartículas en forma de plaquitas o hidratos de dióxido de silicio a nanoescala y minerales.

Componente G: Estabilizadores, adyuvantes y colorantes (aditivos):

50 [0098] Los aditivos adecuados son, p. ej. agentes de transformación, jabones metálicos, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos, facticio ([palabra artificial]: sustancia similar al caucho obtenida, p. ej., por la acción del azufre o del cloruro de azufre sobre aceites secantes; sirve para estirar el caucho), agentes conservantes, agentes de protección contra la radiación UV o el ozono, como las ceras de protección de ozono, los antioxidantes, p. ej. policarbodiimidias (p. ej. Rhenogran®, PCD-50), fenoles sustituidos, bisfenoles sustituidos, dihidroquinolinas, difenilaminas, fenilnaftilaminas, parafenilendiaminas, benzimidazoles, ceras de parafina, ceras microcristalinas, pigmentos, colorantes como el dióxido de titanio, litóponos, óxido de zinc, óxido de hierro, azul ultramarino, óxido de cromo y sulfito de antimonio; estabilizadores como estabilizadores de calor, estabilizadores contra la intemperie; inhibidores de oxidación, p. ej. p-dicumildifenilamina (p. ej. Naugard® 445), difenilamina estiroilizada (p. ej. Vulcanox® DDA), sal de zinc de metil-mercaptopbenzimidazol (p. ej. Vulcanox® ZMB2), polimerizado 1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina (p. ej. Vulcanox® HS), tiodietileno-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi)hidrocinamato, tiodietileno-bis[3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato] (p. ej. Irganox® 1035), lubricantes, desmoldeantes, ignífugos (retardantes de llama), promotores de adhesión, marcadores, minerales, así como aceleradores y retardadores de cristalización.

[0099] Como aditivos adicionales pueden añadirse los auxiliares tecnológicos, estabilizadores o materiales de relleno. Los aceites de proceso pueden añadirse según sea necesario, pero preferentemente <5 % del peso, preferiblemente <2 % del peso.%. Según otro modo de ejecución de la invención, no se añaden aceites de proceso.

5

[0100] Como auxiliares tecnológicos y estabilizadores se incluyen: antiestáticos, antiespumantes, lubricantes, dispersantes, antiadherentes, agentes antibloqueo, neutralizador de radicales, antioxidantes, biocidas, fungicidas, estabilizadores de UV, demás fotoestabilizadores, desactivadores de metales, y además aditivos como espumantes, propelentes, retardantes de llama, supresores de gases de combustión, modificadores de impacto, adhesivos, agentes antivaho, colorantes, pigmentos de color, concentrados de color, modificadores de la viscosidad. Los materiales de relleno incluyen caolín, mica, sulfato de calcio, carbonato de calcio, silicatos, sílice, talco, negro de humo, grafito o fibras sintéticas.

10

Componente I: Compatibilizador:

15

[0101] Las composiciones conforme a la invención o las fabricadas conforme a la invención también pueden contener al menos un compatibilizador, preferentemente para unir la fase termoplástica (T) con la fase elastomérica (EL).

20

[0102] Los compatibilizadores son generalmente conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, las poliolefinas funcionalizadas o los copolímeros de poliolefina son adecuados como compatibilizadores. Los grupos funcionales adecuados de las poliolefinas funcionalizadas o los copolímeros de poliolefina son los grupos carboxilo, carbonilo, átomos halógenos, grupos amino, grupos hidroxilo o grupos oxazolinicos. Se prefieren las poliolefinas o los copolímeros de poliolefina funcionalizados con grupos carboxílicos. Los procedimientos de fabricación para las poliolefinas adecuadas funcionalizadas con grupos carboxílicos se divulgan, por ejemplo, en el documento DE 41 23 963 A1 y en la literatura mencionada en el mismo.

25

[0103] El compatibilizador en las composiciones según la presente invención es preferiblemente un copolímero basado en el componente A correspondiente conforme a la invención, utilizando aquí el EVM como componente A, el copolímero acetato de vinilo- α -olefina como cadena principal del polímero que se encuentra funcionalizado con grupos carboxílicos, grupos carbonílicos, átomos halógenos, grupos amino, grupos hidroxílicos o grupos oxazolinicos, preferiblemente con grupos carboxílicos. Se prefiere en particular usar un compatibilizador en las composiciones de acuerdo con la presente invención, el cual está obtenido por injerto de mono- y/o ácidos dicarboxílicos α,β - etilénicamente insaturados o sus derivados a una cadena principal del copolímero acetato de vinilo- α -olefina. El experto en la materia está familiarizado con los procedimientos adecuados para la fabricación del compatibilizador particularmente preferido y se nombra, por ejemplo, en el documento EP 1 801 162 A1.

30

35

Fabricación de las composiciones conforme a la invención y reticulación o mezcla para composiciones de elastómeros termoplásticos:

40

[0104] Las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la presente invención pueden ser fabricadas mezclando los componentes A, B, C, D, E, F, G H e I, - en tanto que formen parte de las composiciones -. La mezcla se puede realizar utilizando sistemas de mezcla conocidos en la tecnología del caucho y de los plásticos, tales como mezcladores internos, p. ej. mezcladores internos con geometría de rotor entrelazado o tangencial, así como en plantas mezcladoras continuas como extrusoras de mezcla, p. ej. extrusoras de mezcla de 2 a 4 y más ejes de tornillo.

45

[0105] Al llevar a cabo el procedimiento de fabricación conforme a la invención, es importante asegurarse de que la temperatura de mezcla sea lo suficientemente alta para que los componentes B y C puedan pasar a estado plástico, pero sin sufrir daños. Esto se garantiza si se selecciona una temperatura por encima de la temperatura más alta de fusión o reblandecimiento de los componentes B y C. Se prefiere en particular mezclar los componentes - en tanto que formen parte de las composiciones - a una temperatura en un rango de 150 °C a 350 °C, preferiblemente de 150 °C a 280 °C, y se prefiere en particular de 170 °C a 240 °C.

50

55

[0106] Básicamente, hay diferentes variantes posibles para mezclar los componentes individuales.

60

Variante 1: A, B, C, D, E, F, G, H e I - en tanto que formen parte de la composición conforme a la invención - se juntan y se mezclan íntimamente por encima de la temperatura más alta de fusión o de reblandecimiento de los componentes B y C.

Variante 2: A, B, C, D, G, H e I - en tanto que formen parte de la composición conforme a la

invención - se juntan y se mezclan íntimamente por encima de la temperatura más alta de fusión o de reblandecimiento de los componentes B y C. A continuación, se añaden los componentes E y F (en tanto que formen parte de la fórmula conforme a la invención) y se siguen mezclados manteniendo la temperatura alcanzada.

5

Variante 3: A, D, E, F, G, H, e I - en tanto que formen parte de la composición conforme a la invención - se juntan y se mezclan íntimamente por debajo de la temperatura de reacción de E. Entonces los componentes B y C (si están contenidos en la fórmula conforme a la invención) son añadidos y calentados a la temperatura de reblandecimiento de B y C mientras se sigue mezclando. La temperatura de adición de B y C (si están contenidos en la formulación de la invención) puede estar por encima o por debajo de la temperatura de reblandecimiento de B y C (si están contenidos en la fórmula conforme a la invención).

10

Variante 4: B, C y H - en tanto que formen parte de la composición conforme a la invención - se juntan y se mezclan íntimamente por encima de la temperatura más alta de fusión o de reblandecimiento de los componentes B y C. Los componentes A, D, E, F, G e I se añaden (en tanto que formen parte de la fórmula conforme a la invención) y se mezclan íntimamente por encima de las temperaturas más altas de fusión o de reblandecimiento de los componentes B y C.

15

20

[0107] Se prefiere en particular la variante 1 para la fabricación en el mezclador interno. La variante 3 se prefiere especialmente para la fabricación en plantas mezcladoras continuas.

25

[0108] Las variantes de procedimiento mencionadas anteriormente, en particular las variantes de procedimiento 1 y 3, garantizan que el componente A y los componentes B y C se distribuyan de la forma más óptima y uniforme posible una vez finalizada la fabricación. El tamaño típico de las partículas de elastómero (si está contenido en la fórmula conforme a la invención) es de $< 5 \mu\text{m}$ antes de la reticulación.

30

[0109] La temperatura mencionada anterior y posteriormente por encima de la temperatura más alta de fusión o reblandecimiento de los componentes B y C depende de los componentes B y C utilizados. Se prefiere la temperatura por encima de la temperatura más alta de fusión o reblandecimiento de los componentes B y C, de $150 \text{ }^\circ\text{C}$ a $350 \text{ }^\circ\text{C}$, y se prefiere en particular de $170 \text{ }^\circ\text{C}$ a $240 \text{ }^\circ\text{C}$.

35

[0110] Además, el tiempo de adición, la temperatura, la forma y la cantidad de los componentes E y F deben seleccionarse de tal manera que se garantice una buena distribución de los componentes E y opcionalmente F en la fase de elastómero, las fases de elastómero y de termoplástico (B, C) están presentes en el estado descrito anteriormente y sólo entonces la fase de elastómero se reticula (si es reticulada, las excepciones son los SBC no reticulables, véase arriba), de modo que se produce una inversión de fases o se produce una estructura de fases co-continua de la fase elastomérica y de la fase termoplástica (especialmente con el uso de polímeros estireno-butadieno como componente A, o el elastómero se presenta disperso en la fase termoplástica con partículas de $< 5 \mu\text{m}$).

40

45

[0111] Las composiciones conforme a la invención son muy adecuadas para disponer de elastómeros termoplásticos con propiedades equilibradas, en particular con muy buena resistencia térmica y química, y al mismo tiempo con muy buenas propiedades elásticas (deformación permanente, alargamiento a la rotura y resistencia a la tracción) en un amplio rango de dureza.

50

[0112] Además, el uso de la combinación de los componentes B y C permite ajustar de forma rentable la dureza de una de las fórmulas conforme a la invención, ya que normalmente el componente B utilizado es más caro que el componente C utilizado conforme a la invención. Sorprendentemente, se ha comprobado además que el rendimiento a la temperatura de la fórmula conforme a la invención puede ser modificado a temperaturas más altas por la selección adecuada del componente C, como puede confirmarse por las mediciones de DSC (calorimetría diferencial de barrido).

55

60

[0113] Según la presente invención, se prefiere que la fase elastomérica (EL) se reticula durante o tras su mezcla con la fase termoplástica (T), es decir, que la reticulación se lleve a cabo dinámicamente. La reticulación de la fase elastomérica (EL), preferiblemente dispersa, tendrá lugar preferentemente durante la mezcla de los componentes A a I (en tanto estos formen parte de la mezcla). La reticulación se inicia preferentemente cuando la mezcla continúa a una temperatura superior a la temperatura de fusión o reblandecimiento de los componentes B y C en presencia de los componentes E y opcionalmente F durante un período de al menos 15 segundos.

[0114] Después de la inversión de fases o el desarrollo de una fase co-continua, el producto obtenido,

es decir, la composición de elastómeros termoplásticos se enfría preferentemente a una temperatura inferior a la temperatura de fusión o reblandecimiento del componente o de los componentes B y C.

[0115] Otro objeto de la presente invención son las composiciones de elastómeros termoplásticos que se pueden obtener mediante los procedimientos conforme a la invención.

5

[0116] Las composiciones elastoméricas termoplásticas conforme a la invención o producidas conforme a la invención se caracterizan por que el componente elastómero A está presente de forma distribuida homogéneamente o (en el caso del SBC) en la red co-continua dispersa homogéneamente en la fase termoplástica (T). Las composiciones de elastómeros termoplásticos según la presente invención presente están caracterizadas por una resistencia muy buena a la temperatura y a diversos medios al mismo tiempo que muestran propiedades elásticas muy buenas (resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y deformación permanente) dentro de un amplio rango de dureza. Incluso a altas temperaturas, que son necesarias sobre todo en la construcción de automóviles, tienen excelentes propiedades físicas y dinámicas, como por ejemplo una excelente deformación permanente. Sólo después de que la fase termoplástica (T) se haya fundido se puede procesar todo el sistema termoplásticamente, cumpliendo así con los requisitos necesarios para un elastómero termoplástico.

10

15

[0117] Otro objeto de la presente invención es, por tanto, el uso de las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención o que han sido fabricadas conforme a la invención, para fabricar piezas moldeadas a partir de un elastómero termoplástico, por ejemplo, correas, juntas, manguitos, mangueras, membranas, amortiguadores, perfiles, o vainas para cables, adhesivos termoplásticos, películas o para coextrusión de caucho plástico, o para el comoldeo por inyección.

20

[0118] La presente invención también se refiere a piezas moldeadas, tales como vainas para cables, adhesivos termoplásticos o películas, que contienen las composiciones de elastómeros termoplásticos conforme a la invención.

25

[0119] Las piezas moldeadas conforme a la invención se caracterizan por excelentes propiedades físicas, en particular excelentes elasticidades en un amplio rango de dureza, así como resistencia a la alta temperatura y resistencia a diversos medios, en particular resistencia al aceite. Estas propiedades son particularmente importantes para mangueras, correas, membranas, juntas, fuelles, vainas de cables, adhesivos termoplásticos, películas y manguitos y para aplicaciones automotrices y otras aplicaciones industriales. Las piezas moldeadas pueden, p. ej., fabricarse fácilmente en un proceso de una sola etapa.

30

35

[0120] Los conceptos "comprender", "contener" y "mostrar", utilizados en la presente solicitud, deben incluir también el concepto "estar compuesto de" en cada caso que se utilicen, de modo que estos modos de ejecución también se divulguen en esta solicitud.

40

[0121] La presente invención se explicará ahora con más detalle mediante los siguientes ejemplos de ejecución. Los siguientes ejemplos de ejecución tienen solo carácter ilustrativo y no tienen como fin limitar la ejecución de la presente invención.

Ejemplos

45

Métodos de determinación y definiciones:

[0122] La dureza Shore se determina según las normas DIN EN ISO 868 y DIN ISO 7619-1.

[0123] Se entiende por resistencia a la tracción la tensión mecánica máxima que un material puede soportar antes de romperse o desgarrarse. Se calcula en el ensayo de tracción a partir de la fuerza de tracción máxima alcanzada en relación con la sección transversal original de la probeta (normalizada) y especificada en N/mm².

50

[0124] El alargamiento a la rotura es una característica del material que indica la elongación permanente de la rotura en relación con la longitud de medición inicial. El alargamiento a la rotura es uno de los muchos parámetros en los ensayos de materiales y caracteriza la capacidad de deformación de un material. Es el cambio de longitud permanente ΔL después de la rotura en relación con la longitud de medición inicial L_0 de una probeta en el ensayo de tracción. Este cambio de longitud se indica en %.

55

[0125] La deformación permanente es una medida de cómo se comportan los elastómeros (termoplásticos) durante la deformación bajo compresión constante y de larga duración y la posterior

60

relajación. Según DIN ISO 815, la deformación permanente (en inglés. compression set) se mide con una deformación constante. Esto representa la porción de deformación del material de ensayo. Muchos métodos de prueba para elastómeros, como p. ej. la resistencia a la tracción, caracterizan la calidad y naturaleza del material. La deformación permanente, por otro lado, es un factor importante que debe ser considerado antes de usar un material para un fin particular. La deformación permanente, es un parámetro importante especialmente para el uso de juntas y espaciadores hechos de elastómeros. Para determinar este parámetro, una probeta de ensayo cilíndrico se comprime, p. ej. un 25 % y se almacena a una temperatura concreta durante un tiempo determinado. La temperatura y el medio (principalmente aire, pero también aceites y otros fluidos de trabajo) para el ensayo de deformación por compresión dependen del material objeto de prueba, de la finalidad de uso prevista y de la configuración del ensayo (p. ej. 24 h a 150 °C). 30 minutos después de quitar la carga se vuelve a medir la altura a temperatura ambiente y se determina la deformación permanente. Una deformación permanente de 0 % significa que el cuerpo ha vuelto completamente a su grosor original, una deformación permanente de 100 % significa que el cuerpo se ha deformado completamente durante la prueba y no muestra retorno a sus dimensiones iniciales. El cálculo se realiza según la siguiente fórmula: deformación permanente

$$(\%) = (L_0 - L_2) / (L_0 - L_1) \times 100 \%,$$

donde:

- deformación permanente en %
- L₀ = altura de la probeta antes del ensayo
- L₁ = altura de la probeta durante el ensayo (distanciador)
- L₂ = altura de la probeta después del ensayo.

Ejemplos de ejecución:

[0126] La tabla 1 muestra las abreviaturas utilizadas para los componentes utilizados en los ejemplos:

Tabla 1:

Componente	Materia prima
A	Elastómero (caucho)
B	Elastómero termoplástico
C	Termoplástico
D	Plastificante
E	Agente reticulante (p. ej., peróxido (batch) o resina fenólica)
F	coagente reticulante
G	Estabilizador, adyuvante y colorante
H	Material de relleno
I	Compatibilizador

Ejemplo 1: Fabricación de una composición de referencia de un elastómero termoplástico:

[0127] Se fabrica una composición de elastómeros termoplásticos con los componentes mostrados en las tablas 2 y 3 de acuerdo con la variante de fabricación 3 antes mencionada. Se utiliza una extrusora de doble husillo para mezclar los componentes utilizados.

Ejemplo 2: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

[0128] Esta composición se produce de la misma manera que en el ejemplo 1, con la diferencia de que TPC1 no se utiliza como componente B, sino como TPC2.

Ejemplo 3: Fabricación de una composición conforme a la invención de un elastómero termoplástico:

[0129] La composición del ejemplo 3 se prepara de la misma manera que en el ejemplo 1, con la diferencia de que el TPC1 se utilizó como componente B en una cantidad menor, como se indica en la tabla 2, y además tereftalato de polibutileno como componente C en la cantidad mostrada en la tabla 2.

5 Ejemplo 4: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

[0130] La composición en el ejemplo 4 se produjo de la misma manera que en el ejemplo 1, con la diferencia de que no se utilizó TPC1 sino TPC3 como componente B y se omitió el plastificante.

Ejemplo 5: Fabricación de una composición conforme a la invención de un elastómero termoplástico:

10 [0131] La composición del ejemplo 5 se preparó de la misma manera que en el ejemplo 1, con la diferencia de que el TPC1 se utilizó como componente B en una cantidad menor, como se indica en la tabla 2, y además el tereftalato de polibutileno se utilizó como componente C en la cantidad mostrada en tabla 2.

Observaciones:

15 [0132] Como se puede ver en la comparación de las composiciones de los ejemplos 3 y 5 conforme a la invención comparadas con la composición comparativa del ejemplo 1 en la tabla 4, la sustitución del componente B (TPE) por el componente C (TP) no cambia significativamente la resistencia a la tracción, ni el alargamiento a la rotura ni la deformación permanente por compresión. Sin embargo, la dureza puede aumentarse de 60 ShA (ejemplo 1) a 70 ShA (ejemplo 3) y 80 ShA (ejemplo 5).

20 [0133] Como se muestra al comparar las composiciones de los ejemplos 1 y 2, aunque la sustitución del componente B por otro componente B puede aumentar en cierta medida la dureza, esto se lleva a cabo a expensas del rendimiento máximo de la fabricación (véase la tabla 5) y de la utilización de materia prima (véase la tabla 7). Lo mismo se aplica si se omite un plastificante (ver ejemplo de composición 4).

25 [0134] La vida útil máxima posible en la máquina de moldeo por inyección para las composiciones conforme a la invención es igual de buena que para la composición básica del ejemplo 1, y mucho mejor que para las composiciones de los ejemplos 2 y 4.

Ejemplo 6: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

30 [0135] Se fabrica una composición de elastómeros termoplásticos con los componentes mostrados en las tablas 8 y 10 de acuerdo con la variante de fabricación 3 antes mencionada. Se utiliza una extrusora de doble husillo para mezclar los componentes utilizados.

Ejemplo 7: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

[0136] Esta composición se prepara de la misma manera que en el ejemplo 6, con las diferencias de composición indicadas en la tabla 8.

Ejemplo 8: Fabricación de una composición conforme a la invención de un elastómero termoplástico:

35 [0137] La composición en el ejemplo 8 se prepara de la misma manera que en el ejemplo 6, con la diferencia de que no sólo se utilizó el TPA como componente B en una cantidad indicada en la tabla 8, sino que también se utilizó AQUAMID® 6AF como componente C en la cantidad indicada en la tabla 8.

Ejemplo 9: Fabricación de otra composición conforme a la invención de un elastómero termoplástico:

40 [0138] La composición en el ejemplo 9 se prepara de la misma manera que en el ejemplo 6, con la diferencia principal de que no sólo se utilizó el TPA como componente B en una cantidad indicada en la tabla 8, sino también AQUAMID® 6AF como componente C en una cantidad indicada en la tabla 8.

Ejemplo 10: Fabricación de una composición conforme a la invención de un elastómero termoplástico:

5 [0139] La composición en el ejemplo 10 se prepara de la misma manera que en el ejemplo 6, con la diferencia principal de que no sólo se utilizó el TPA como componente B en una cantidad indicada en la tabla 8, sino que también se utilizó adicionalmente AQUAMID® 6AF como componente C en la cantidad indicada en la tabla 8.

Ejemplo 11: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

[0140] Esta composición se fabrica de la misma manera que en el ejemplo 6, con las diferencias en la composición indicadas en la tabla 9.

Ejemplo 12: Fabricación de otra composición comparativa no inventiva de un elastómero termoplástico:

10 [0141] Esta composición se prepara de la misma manera que en el ejemplo 6, con las diferencias de composición indicadas en la tabla 8.

Observaciones:

15 [0142] Como se puede observar en la comparación de las composiciones de los ejemplos 8 a 10 conforme a la invención comparadas con las composiciones de referencia de los ejemplos 6 y 7 de la tabla 10, la adición del componente C (TPA) no cambia significativamente la resistencia a la tracción, ni el alargamiento a la rotura ni la deformación permanente por compresión. Sin embargo, la dureza puede variar hasta cierto punto. Además de los ejemplos no inventivos 11 y 12 (tabla 9), se desprende que con el TPA Pebax® 7033 "más duro" también se puede aumentar la dureza de la composición resultante (tabla 12). Sin embargo, el alargamiento a la rotura y la deformación permanente son mucho peores aquí. Así, la adición de una poliamida a la composición no sólo aumenta la dureza, sino que también preserva las buenas propiedades mecánicas del material. La tabla 13 muestra el cambio en la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura de las composiciones después del tratamiento en diesel a 60 °C durante 21 días.

20

Tabla 2:

Composiciones						
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Materia prima	Componente	phr	phr	phr	phr	phr
EVM	A	90	90	90	90	90
TPC1	B	58		34		15
TPC2			60			
TPC3					51	
PBT	C	-	-	24	-	43
plastificante	D	30	30	30		30
peróxido (batch)	E	15	15	15	13	15
coagente reticulante	F	4	4	4	3	4
estabilización, adyuvantes y colorante:	G					
colorante		7	7	7	7	7
Aditivo 1		3	3	3	3	3
Aditivo 2		3	3	3	3	3
Materiales de relleno	H	4	4	4		4
compatibilizador	I	10	10	10	10	10

Tabla 3:

Materias primas usadas			
Materia prima	Componente	Fabricante	Tipo
EVM	A	Lanxess	Levapren® 600
TPC1	B	P-Group (So.F.Ter)	Pibiflex® 4560
TPC2		P-Group (So.F.Ter)	Pibiflex® 56X01
TPC3		P-Group (So.F.Ter)	Pibiflex® 5880
PBT	C	DSM	ARNITE® T 04 200
plastificante	D	Safic Alkane	Edenol® T810T
peróxido (batch)	E	Pergan	Peroxan® HXY -10PS
coagente reticulante	F	Kettlitz	Actigran® 70
estabilización, adyuvantes y colorante: colorante aditivo 1 aditivo 2	G	Evonik Degussa Rhein Chemie Lanxess	Colcolor® EVA 40/60 RHENOGRAN® PCD-50EVA VULKANOX® HS LG
Materiales de relleno	H	Bayer	ZnO Aktiv
compatibilizador	I	Kometra	EVM® 600 1% MSA injertado

Tabla 4:

Características mecánicas						
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Propiedad	Unidad					
Dureza	ShA	60	74	70	80	80
Resistencia a la tracción	N/mm	5,5	6,7	6,9	6,5	8,6
Alargamiento a la rotura	%	273	290	270	270	250
Deformación permanente a 24 h/150 °C	%	65	68	65	67	65
Deformación permanente a 24 h/120 °C	%	57	59	54	57	55

Tabla 5:

Fabricación en extrusoras de doble husillo						
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Máximo rendimiento	referido en [%]	100	90	100	80	100

Tabla 6:

Procesamiento						
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Máx. vida útil a 240°C en la máquina de moldeo por inyección	min	10	2	10	2	10

Tabla 7:

Uso de materia prima						
		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Uso de materia prima	referido en [%]	100	108	98	102	96

Tabla 8:

Composiciones						
		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Materia prima	Componente	phr	phr	phr	phr	phr
EVM	A	100	100	100	100	100
TPA1 (TPA "blando")	B1	70	45	50	40	30
poliamida	C	-	-	10	20	30
plastificante	D	30	25	30	30	30
peróxido (batch)	E	13,5	13,5	13,5	13,5	13,5
coagente reticulante	F	4	4	4	4	4
estabilización, adyuvantes y colorante:	G					

(continuación)

Composiciones						
		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Materia prima	Componente	phr	phr	phr	phr	phr
aditivo 1		3	3	3	3	3
aditivo 2		3	3	3	3	3
materiales de relleno	H	4	4	4	4	4

Tabla 9:

		Ejemplo 11	Ejemplo 12
Materia prima	Componente	phr	phr
EVM	A	100	100
TPA2 (TPA "duro")	B2	70	45
poliamida	C	-	-
plastificante	D	30	25
peróxido (batch)	E	13,5	13,5
coagente reticulante	F	4	4
estabilización, adyuvantes y colorante:	G		
aditivo 1		3	3
aditivo 2		3	3
materiales de relleno	H	4	4

Tabla 10:

Materias primas usadas			
Materia prima	Componente	Fabricante	Tipo
EVM	A	Lanxess	EVM® 600
TPA1	B1	ARKEMA	Pebax® 4033
TPA2	B2	ARKEMA	Pebax® 7033
PA6 (poliamida)	C	Aquafil (Engineering plastics)	AQUAMID® 6AF
plastificante	D	Safic Alkane	Edenol® T810T
peróxido (batch)	E	Pergan	Peroxan® HXY -10PS
coagente reticulante	F	Kettlitz	EMBELLECEDOR (ACTIGRAN® 70)
Estabilización, adyuvantes y colorante:	G		
aditivo 1		Rhein Chemie	RHENOGRAN® PCD-50EVA
aditivo 2		Lanxess	VULKANOX® HS LG
materiales de relleno	H	Bayer	ZnO Aktiv

Tabla 11:

Características mecánicas						
		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Propiedad	Unidad					
Dureza	ShA	57	51	55	61	71
Resistencia a la tracción	N/mm ²	3, 8	5, 2	4, 9	4,7	5, 0
Alargamiento a la rotura	%	211	273	272	207	191
Deformación permanente a 24h/120°C	%	81,1	63, 0	68, 0	63, 5	70,5

Tabla 12:

		Ejemplo 11	Ejemplo 12
Propiedad	Unidad		
Dureza	ShA	68	79
Resistencia a la tracción	N/mm ²	4,5	6,5
Alargamiento a la rotura	%	151	156
Deformación permanente a 24h/120°C	%	72,0	80,5

Tabla 13:

Parámetro medido	Período de tratamiento	Medio	Temperatura	Ejemplo				
				7	8	9	10	12
Resistencia a la tracción (N/mm ²)	valor inicial	Shell Diesel	60°C	5,2	4,9	4,7	5,0	6,5
	3 semanas			2,0	2,2	2,3	3,3	3,5
Alargamiento a la rotura (%)	valor inicial			273	272	207	191	156
	3 semanas			133	155	119	116	81

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de elastómeros termoplásticos que tiene una fase termoplástica (T) y una fase elastomérica (EL), donde la EL comprende al menos un elastómero reticulado o no reticulado y la T comprende al menos un termoplástico (TP) y al menos un elastómero termoplástico (TPE), donde el TP es un poliéster, una poliamida o un poliuretano y el TPE es un TPE a base de copoliéster (TPC), a base de poliamida (TPA) o a base de poliuretano (TPU), y donde la relación de peso EL:T está en un rango de 100:25 a 100:80.
- 10 2. Composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1, donde la relación de peso EL: T está en un rango de 100:35 a 100:70.
- 15 3. Composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, donde T comprende una combinación de poliéster con TPC o una combinación de poliamida con TPA o TPU.
- 20 4. Composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, donde la composición comprende además un agente reticulante.
- 25 5. Composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, donde al menos un elastómero de la fase elastomérica es un elastómero reticulado.
- 30 6. Composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, donde el TPC tiene una dureza Shore D en un rango de 36 ShD a 60 ShD y el TPA o TPU tiene una dureza Shore A en un rango de 60 a 90 ShA.
- 35 7. Procedimiento para modificar la dureza Shore de composiciones de elastómeros termoplásticos sin deterioro sustancial de la deformación permanente, del alargamiento a la rotura o de la resistencia a la tracción, donde las composiciones de elastómeros termoplásticos comprenden una fase termoplástica (T) y una fase elastomérica (EL), donde T comprende un termoplástico (TP) y un elastómero termoplástico (TPE), donde en la fabricación de las composiciones de elastómeros termoplásticos en comparación con una composición de referencia que tiene una dureza Shore preestablecida la relación de peso de EL:T se mantiene igual, pero la relación de peso TP:TPE varía, donde la deformación permanente de las composiciones de elastómeros termoplásticos, medida tras 24 horas a 120 °C, no se halla a más de un 10% de puntos más alto, o la resistencia a la tracción o el alargamiento a la rotura de las composiciones de elastómeros termoplásticos no se halla en un 10% de puntos más bajo, siempre en comparación con la composición de referencia.
- 40 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, donde la deformación permanente de las composiciones de elastómeros termoplásticos, medida durante 24 horas a 120 °C, no es superior en más de un 5% de puntos, o la resistencia a la tracción o alargamiento a la rotura de las composiciones de elastómeros termoplásticos no es inferior en más de un 5% de puntos, siempre en comparación con la composición de referencia.
- 45 9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, donde la relación de peso EL:T está en un rango de 100:25 a 100:80.
- 50 10. Procedimiento para fabricar una composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, donde una fase elastomérica (EL) y una fase termoplástica (T), donde T comprende al menos un termoplástico (TP) y al menos un elastómero termoplástico (TPE), se mezclan a una temperatura por encima del punto de fusión y de reblandecimiento de TP y TPE, donde la relación de peso de EL:T se halla en un rango de 100:25 a 100:80.
- 55 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, donde la fase elastomérica (EL) se reticula durante o después de mezclarse con la fase termoplástica (T).
- 60 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, donde la temperatura por encima del punto de fusión y de reblandecimiento se encuentra en un rango de 150 °C a 350 °C.
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 12, donde el TP es un poliéster, una poliamida o un poliuretano.
14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 13, donde el TPE es un TPE a base de copoliéster (TPC), a base de poliamida (TPA) o a base de poliuretano (TPU).

15. Uso de una composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de una pieza moldeada a partir de un elastómero termoplástico.
 16. Pieza moldeada que comprende una composición de elastómeros termoplásticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 5