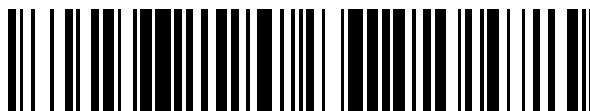


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 788 695**

51 Int. Cl.:

**C08L 83/04** (2006.01)  
**C08L 23/02** (2006.01)  
**C08L 67/00** (2006.01)  
**C08L 75/00** (2006.01)  
**C08L 77/00** (2006.01)  
**C08L 79/08** (2006.01)  
**B29B 7/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.04.2011** **E 11161880 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 2380933**

54 Título: **Elastómero reticulado con transformación termoplástica y su procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**21.04.2010 FR 1001697**

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

**22.10.2020**

73 Titular/es:

**HUTCHINSON (100.0%)**  
**2, rue Balzac**  
**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**GAROIS, NICOLAS;**  
**SONNTAG, PHILIPPE;**  
**HONG, SATHA;**  
**MARTIN, GRÉGORY y**  
**GALPIN, DAVID**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

**ES 2 788 695 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

Elastómero reticulado con transformación termoplástica y su procedimiento de preparación

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a un elastómero reticulado con transformación termoplástica ("TPV") del tipo que comprende dos fases, respectivamente termoplástico y elastómero de silicona líquido ("LSR"), y su procedimiento de preparación.

10

**Estado de la técnica**

Los elastómeros de silicona reticulados con transformación termoplástica, también llamados "TPSiV" como abreviatura de "ThermoPlastic Silicone Vulcanizates" en inglés (es decir, vulcanizados de silicona termoplásticos) se forman de manera conocida por reticulación dinámica de una fase de silicona, por ejemplo de tipo bicomponentes líquidos ("LSR" para "Liquid Silicone Rubber" en inglés) en presencia de una fase termoplástica. Se pueden citar, por ejemplo, los documentos US-A-6.013.715, EP-B1-1440122, WO 03/035759 A1 y US-B1-6.569.958 para la obtención por extrusión reactiva de dichos "TPSiV", cuya morfología es siempre tal que la fase termoplástica del "TPSiV" es continua en la mezcla finalmente obtenida. En cuanto a la fase de silicona de cada uno de estos "TPSiV", la mayoría de las veces es discontinua en esta mezcla, estando dispersa en esta fase termoplástica continua, o bien de forma alternativa co-continua con esta última como se menciona en el documento. EP-B1-1440122 citado antes.

El documento WO 2004/023026 A1 describe un material elastómero termoplástico que comprende un producto de reacción de:

25

- (a) al menos una resina de poliamida;
- (b) una goma de diorganopolisiloxano;
- (c) un compatibilizante elegido entre (i) un agente de acoplamiento, (ii) un diorganopolisiloxano funcional o (iii) un copolímero con al menos un bloque de diorganopolisiloxano y un bloque elegido entre una poliamida, un poliéter, un poliuretano, una poliurea, un policarbonato o un poliacrilato;
- (d) un compuesto de organohidruro-silicio; y
- (e) un catalizador de hidrosililación.

30

Un inconveniente importante de estos "TPSiV" conocidos hasta la fecha reside en el hecho de que su morfología aparentemente nunca está constituida por una sola fase continua de silicona líquida en la que está dispersa la fase termoplástica, y también en el hecho de que la finura y la homogeneidad de la dispersión obtenida de una fase dentro de la otra no es satisfactoria. Como resultado, ciertas propiedades mecánicas de estos "TPSiV" dejan mucho que desear.

35

40 **Objeto de la invención**

Un objeto de la presente invención es remediar este inconveniente, y este objetivo se logra porque los autores de la invención acaban de descubrir de manera sorprendente que si se inyecta en una extrusora de doble tornillo, de acuerdo con una secuencia y condiciones de cizalladura y temperatura particulares, una fase termoplástica, una fase de silicona líquida, un sistema compatibilizante específico y una carga de refuerzo, se obtiene entonces por extrusión reactiva un "TPV" en el que al menos la fase de silicona es continua y en el que la fase termoplástica se puede dispersar con una homogeneidad y una finura muy mejoradas con respecto a los "TPSiV" conocidos basados en el(los) mismo(s) polímero(s) termoplástico(s), lo que permite mejorar de forma significativa su resistencia a la rotura, al desgarro y su deformación remanente por compresión y además hacer estos "TPV" según la invención completamente adecuados para ser implementados y transformados de nuevo sin penalizar sus propiedades.

45

50

Más específicamente, un elastómero reticulado con transformación termoplástica según la invención es como se define en la reivindicación 1 adjunta y comprende:

55 - una primera fase basada en al menos un polímero termoplástico elegido del grupo formado por homopolímeros y copolímeros olefínicos, poliamidas, poliimidias (PI), polilftalamidas (PPA), poliéter-imidas (PEI), poliamida-imidas (PAI), elastómeros termoplásticos (TPE) y sus mezclas, estando dicho al menos un polímero termoplástico comprendido en el elastómero reticulado con transformación termoplástica según una fracción en masa que va de 20% a 80%,

60

65 - una segunda fase basada en al menos un elastómero de silicona líquido bicomponente reticulado por hidrosililación que comprende un primer componente que comprende una mezcla de diorganopolisiloxanos, una sílice de refuerzo y un catalizador de hidrosililación basado en platino, y un segundo componente que comprende un diorganopolisiloxano, un compuesto de organohidrurosilicona, una sílice de refuerzo y un inhibidor, estando dicho al menos un elastómero de silicona líquido comprendido en el elastómero reticulado con transformación termoplástica según una fracción en masa que va de 20% a 80%, y

- un sistema compatibilizante específico de estas fases entre sí, caracterizado por que dicho sistema comprende:

- al menos un polímero elegido del grupo formado por poliolefinas injertadas, terpolímeros de bloques de poli(vinilo aromático-dieno conjugado-metacrilato de metilo), terpolímeros de bloques de poli(metacrilato de metilo-acrilato de alquilo-metacrilato de metilo), terpolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-ácido acrílico y polímeros derivados de al menos un éster de glicidilo tal como terpolímeros de etileno-(met)acrilato-(met)acrilato de glicidilo, y

- un poliorganosiloxano con grupo(s) funcional(es) SiH,

y en que dicho elastómero reticulado con transformación termoplástica forma una dispersión homogénea de dichas primera y segunda fases obtenidas por extrusión reactiva con al menos la segunda fase que es continua, siendo dicha primera fase una fase discontinua formada por nódulos dispersos en dicha segunda fase continua, o bien siendo la primera y la segunda fase co-continuas en dicho elastómero reticulado con transformación termoplástica en forma de nódulos de una contenida en la otra y a la inversa, presentando estos nódulos en estos dos casos un tamaño medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

Se observará que los autores de la invención han descubierto así que este sistema compatibilizante, usado en el marco del procedimiento de extrusión reactiva mencionado antes, permite mediante una reducción de la tensión interfacial y mediante una mejora de la adhesión entre fases, superar de manera satisfactoria la incompatibilidad mutua de las fases de silicona y termoplástica y, por lo tanto, mejorar significativamente las propiedades mecánicas del "TPV" obtenido, en comparación con los "TPSiV" probados en los documentos mencionados antes US-A-6.013.715 y EP-B1-1440122 que carecen de cualquier agente compatibilizante y en el documento US-B1-6569958 que contienen un agente compatibilizante de tipo copolímero de un éster de glicidilo.

Como se ha indicado antes, este "TPV" según la invención forma ventajosamente una mezcla homogénea de estas primera y segunda fases, con al menos la segunda fase que es continua. En otras palabras, la primera fase puede ser una fase discontinua formada por nódulos dispersos en la segunda fase continua, o bien en última instancia estas primera y segunda fases pueden ser co-continuas en la mezcla en forma de nódulos de una contenida en la otra y a la inversa, presentando estos nódulos en estos dos casos un tamaño medio inferior a 10  $\mu\text{m}$  y preferiblemente comprendido entre 50 nm y 5  $\mu\text{m}$ .

Preferiblemente, este "TPV" comprende el producto de la reacción, por esta extrusión reactiva, de dicho al menos un polímero termoplástico y de dicho poliorganosiloxano que está presente en exceso con respecto a las proporciones estequiométricas de los dos componentes de la silicona líquida y que presenta dichos grupos funcionales SiH, monovalentes, en sus extremos de cadena o a lo largo de su cadena, injertándose este poliorganosiloxano por esta reacción en dicho al menos un polímero termoplástico.

También preferiblemente, dicho polímero incluido en el sistema compatibilizante comprende dicha poliolefina injertada, la cual se puede elegir del grupo formado por homopolímeros y copolímeros de olefinas y copolímeros de al menos una olefina y al menos un comonomero no olefínico y, todavía más preferiblemente, del grupo formado por homopolímeros de una alfa-olefina, tales como polipropilenos y copolímeros de etileno y una amida, y preferiblemente esta poliolefina está injerta con anhídrido maleico.

De forma alternativa y como se ha indicado previamente, dicho polímero incluido en el sistema compatibilizante puede ser, por ejemplo, un terpolímero de bloques de poliestireno/polibutadieno-1,4/poli(metacrilato de metilo) tal como el denominado "SBM", un terpolímero de bloques de poli(metacrilato de metilo)/poli(acrilato de butilo)/metacrilato de metilo tal como el denominado "MAM", un terpolímero de etileno-acrilato de metilo-ácido acrílico tal como los denominados "ATX", o incluso un terpolímero de etileno/acrilato de metilo/metacrilato de glicidilo, de modo no limitante.

Ventajosamente, un "TPV" según la invención puede comprender dicho sistema compatibilizante según una fracción en masa que va de 1% a 30%, sistema que puede comprender (en partes en peso por 100 partes de polímero(s) termoplástico(s) y de elastómero(s) de silicona líquido(s)):

- dicho polímero (como por ejemplo dicha poliolefina injertada) según una cantidad que va de 0,1 a 10 partes en peso,

- dicho poliorganosiloxano con grupo(s) funcional(es) SiH en una cantidad que va de 0,1 a 2 partes en peso, y opcionalmente

- un plastificante, tal como un aceite parafínico, un plastificante de tipo éster, fosfato o un plastificante de sulfonamida, por ejemplo, seleccionándose este plastificante compatible con dichas primera y segunda fases y estando presente en una cantidad que va de 0 a 20 partes en peso.

Se puede observar que estos plastificantes de tipo éster o fosfato son convenientes en particular en el caso en que

dicho al menos un polímero termoplástico es un TPU.

5 en un "TPV" según la invención, dicho al menos un polímero termoplástico se puede elegir del grupo formado por polipropilenos isotácticos, copolímeros de propileno, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, copoliésteres (COPE), poliésteres de bloques de amidas (PEBA), poliamidas 6, poliamidas 4.6, poliamidas 6.6, poliamidas 11, poliamidas 12, poliuretanos termoplásticos (TPU) y sus mezclas.

10 Según otra característica de la invención, un "TPV" según la invención puede comprender además, según una fracción en masa que varía de 1% a 30%, una carga de refuerzo de dicha primera y/o segunda fase que puede ser cualquier carga compatible conocida y que se elige preferiblemente del grupo formado por cargas inorgánicas tales como sílices pirógenas hidrófobas, dióxido de titanio y talco, cargas orgánicas tales como negro de carbón y grafito, y sus mezclas.

15 Un procedimiento de preparación según la invención de un "TPV" como se ha definido antes, comprende una extrusión reactiva, llevada a cabo en al menos un paso en una extrusora de doble tornillo, de una mezcla que comprende dichas primera y segunda fases y dicho sistema compatibilizante.

20 Según otra característica de este procedimiento de la invención, se introduce antes de dicha segunda fase en dicha extrusora, dicha primera fase, dicho sistema compatibilizante preferiblemente mediante una bomba peristáltica, y una carga de refuerzo de la primera y/o segunda fase.

Preferiblemente, se introduce simultáneamente en una zona de alimentación de la extrusora:

- 25 - la primera fase,  
- todo o parte del sistema compatibilizante, y  
- una carga de refuerzo de la primera y/o segunda fases,  
30 para obtener una premezcla que después se hace reaccionar opcionalmente con la parte restante de dicho sistema, y después con la segunda fase.

35 Según otra característica de este procedimiento de la invención, se mezcla la segunda fase con la primera fase por inyección, en una zona de dispersión de la extrusora:

- de dicho primer componente de esta segunda fase, después  
- de dicho segundo componente de esta segunda fase.

40 Preferiblemente, se mezclan las fases primera y segunda en una zona de dispersión de la extrusora, a una temperatura superior en al menos 20°C al punto de fusión de dicho polímero termoplástico o del de dichos polímeros termoplásticos que sea más alto, y con una velocidad de cizalladura de la mezcla en esta zona de dispersión que es mayor que  $10^2 \text{ s}^{-1}$  y preferiblemente igual o mayor que  $10^3 \text{ s}^{-1}$ .

45 Según una realización preferida de la invención, se somete a un tratamiento térmico la mezcla formada de gránulos que se obtiene a la salida de la extrusora, por ejemplo durante varias horas a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C, para la mejora de las propiedades mecánicas de esta mezcla, tales como la resistencia a la rotura, la resistencia al desgarro y la deformación remanente por compresión.

50 Se observará que este tratamiento térmico posterior a la extrusión es opcional, pero permite evitar una etapa final de recocido en las piezas terminadas.

55 En resumen y como se ha indicado previamente, estos gránulos obtenidos por el sistema compatibilizante y por el método de extrusión reactiva de la invención se caracterizan por una mejora significativa en estas propiedades, en comparación con las de un "TPSiV" basado en el o en los mismos polímeros termoplásticos en el que el elastómero de silicona forma una fase discontinua dispersada en este(os) polímero(s) termoplástico(s).

60 Además, los "TPV" según la invención así obtenidos se pueden implementar y transformar ventajosamente como materiales termoplásticos y con las ventajas de los elastómeros de silicona, y son completamente adecuados para ser reciclados sin pérdida significativa de sus propiedades.

### Descripción de las figuras

65 Las características antes mencionadas de la presente invención, así como otras, se entenderán mejor al leer la siguiente descripción de varios ejemplos de realizaciones de la invención, dados a modo de ilustración y no de limitación en relación con los dibujos adjuntos, entre los cuales:

la figura 1 es una vista lateral esquemática de una extrusora de doble tornillo que ilustra una secuencia de inyección de los ingredientes principales de un "TPV" según un modo preferido de implementación de su procedimiento de preparación según la invención,

la figura 2 es una vista lateral esquemática de la misma extrusora que ilustra en una variante de la figura 1 otra posible secuencia de inyección de los ingredientes de un "TPV" según la invención,

la figura 3 es una fotografía de microscopio de fuerza atómica que ilustra la morfología de un "TPV" según un primer ejemplo de la invención en el que la fase termoplástica es de tipo poliolefínico,

la figura 4 es una fotografía de microscopio de fuerza atómica que ilustra, a modo de primer ejemplo "testigo", la morfología de un "TPSiV" conocido, en el que la fase termoplástica también es poliolefínica,

la figura 5 es una fotografía de microscopio de fuerza atómica que ilustra la morfología de un "TPV" según un segundo ejemplo de la invención en el que la fase termoplástica se basa en una poliamida, y

la figura 6 es una fotografía de microscopio de fuerza atómica que ilustra a modo de segundo ejemplo "testigo", la morfología de un "TPSiV" conocido en el que la fase termoplástica se basa en dicha poliamida.

### Descripción detallada de la invención

En los siguientes ejemplos, las condiciones de mezcla usadas para preparar el "TPV" según la invención fueron las siguientes.

Se usó una extrusora de doble tornillo co-rotatorios denominada "CLEXTRAL EVOLUM 32" para el mezclado reactivo en un solo paso de las dos fases, del sistema compatibilizante y de la carga de refuerzo.

Se introdujo en la extrusora el poliorganosiloxano con grupos SiH (denominado "H-Siloxano") mediante una bomba peristáltica, y los dos componentes B1 y B2 del elastómero de silicona ("LSR") mediante una bomba "DOPAG". Este H-siloxano se introdujo en exceso con respecto a las cantidades estequiométricas de los componentes B1 y B2.

El tiempo de permanencia del conjunto de los compuestos en la extrusora estaba comprendido entre 1 min y 2 min para el conjunto de pruebas realizadas. En cuanto a la velocidad de cizalladura y de la mezcla en esta zona de dispersión, definida por la fórmula  $\dot{\gamma} = u/h$  donde  $u$  es la velocidad lineal de rotación de los tornillos (en  $m \cdot s^{-1}$ ) y  $h$  el espacio entre estos tornillos (en  $m$ ), era siempre al menos igual a  $10^3 s^{-1}$ , lo que representa un mezclado muy importante en comparación con las velocidades de cizalladura habituales.

En la primera realización preferida de la invención ilustrada en Figura 1, se ha llevado a cabo;

a) en primer lugar, una introducción simultánea en la tolva de alimentación 1 de la extrusora 2 de la fase termoplástica A, la carga de refuerzo D y una parte del sistema compatibilizante C que comprende la poliolefina injertada C1 y el H-siloxano C2, para obtener in situ una premezcla, después

b) introducción en una zona de transporte de la extrusora 2 del resto del sistema compatibilizante C formado por un plastificante C3, y después

c) introducción en una zona de dispersión de la extrusora del primer componente B1 de la fase de elastómero de silicona líquido B (formada por una mezcla de diorganopolisiloxanos, una sílice de refuerzo y un catalizador de hidrosililación basado en platino), y finalmente el segundo componente B2 de esta fase B (formado por un diorganopolisiloxano, un compuesto de organohidrurosilicona, una sílice de refuerzo y un inhibidor).

En la realización de la Figura 2, se ha llevado a cabo:

a) una introducción simultánea en la tolva de alimentación 1 de la fase termoplástica A, la carga de refuerzo D y todo el sistema compatibilizante C que comprende la poliolefina injertada C1, el H-siloxano C2 y el plastificante opcional C3, para obtener in situ un premezcla, y después

b) introducción en una zona de dispersión de la extrusora 2 del componente B1 y después del componente B2 de la fase de elastómero B.

En estas dos realizaciones, el mezclado se ha llevado a cabo a temperaturas superiores en 20 a 30°C al menos a la temperatura de fusión del o de aquel de los polímeros termoplásticos de la fase A que tienen el punto de fusión más alto, estando comprendida esta temperatura de mezclado en la zona de dispersión de la extrusora, por ejemplo, entre 150 y 220°C y preferiblemente entre 160 y 200°C (estas temperaturas se dan aquí a modo de ejemplo solo en el caso de que se use un polipropileno o un TPU a modo de polímero termoplástico para la fase A).

Con el fin de estabilizar los vulcanizados termoplásticos obtenidos, se puede realizar opcionalmente un segundo paso para cada mezcla en la extrusora añadiendo un sistema de antioxidantes, por ejemplo del tipo fenol/amina aromática.

5 Se midieron las siguientes propiedades mecánicas para los vulcanizados termoplásticos "testigo" y según la invención obtenidos:

- 10 - durezas Shore A (15 s) y Shore D (3 s),
- tensión de rotura R/R (MPa),
- alargamiento de rotura A/R (%),
- resistencia al desgarro DELFT (N/m),
- deformación remanente por compresión DRC al 25% (22 horas a 100°C), expresado en %, y
- 15 - módulo E' (MPa) a 20°C y 100°C, y
- temperaturas de transición vítrea Tg (°C).

1/ Ejemplo 1:

20 Se preparó según el procedimiento de la invención un primer vulcanizado termoplástico "TPV 1" usando una fase poliolefinica A de dos polímeros y, como sistema compatibilizante C entre esta fase A y la fase B, se introdujeron los tres compuestos C1, C2 y C3 mencionados antes según el primer modo de la Figura 1. Además, se sometieron a un tratamiento térmico los gránulos obtenidos a la salida de la extrusora durante varias horas y a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C.

25 Tabla 1

Ingredientes del TPV 1 según la invención	Partes en peso por 100 partes de polímeros termoplásticos y de elastómero de silicona
PPH3060 (polipropileno)	8,25
Vistamaxx 6202 (copolímero de etileno-propileno)	19,25
SL 7240 ("LSR" bi-componentes B1 y B2)	70
EXXELOR PO 1020 (polipropileno injertado con anhídrido maleico)	2,5
Primol 352 (aceite blanco plastificante)	10
H-siloxano	1
Sílice Aerosil R972	1
TiO <sub>2</sub>	5

30 Se midieron las propiedades mencionadas antes de este TPV 1 y se compararon en la siguiente tabla 2 con las de un TPSiV "5300" de la compañía Multibase de base poliolefinica (es decir, que comprende una fase termoplástica similar a la de este TPV 1).

Tabla 2

	TPV 1 de la invención	TPSiV testigo "5300"
Dureza Shore A (15 s)	58	59
R/R (MPa)	6,5	4,4
A/R (%)	235	275
DELF T (N/m)	20,7	10,8
DRC al 25% 22 h a 100°C (%)	36	100
Módulo E' (MPa): a 20°C	13	24
a 100°C	8,5	7,5
Tg (°C)	-36	-44

35 Con durezas sustancialmente iguales, se observa que la resistencia a la rotura, la resistencia al desgarro DELFT y la deformación remanente por compresión a 100°C del TPV 1 según la invención son muy claramente superiores a las mismas propiedades medidas en un TPSiV disponible en el comercio basado en una fase poliolefinica similar.

De hecho y como se ilustra en las fotografías de las figuras 3 y 4, este TPV 1 presenta una morfología tal que las dos fases termoplástica A (clara) y elastómero de silicona B (oscura) son co-continuas (es decir, con una dispersión en cada una de las fases A y B de los nódulos de B y A, respectivamente) y se ve en la figura 3 que esta dispersión según la invención es mucho más fina (con tamaños de nódulos medios comprendidos de entre 1 µm y 2 µm aproximadamente) que la que caracteriza las dos fases termoplástica y de silicona del TPSiV testigo "5300" de la figura 4 .

2/ Ejemplo 2:

Se preparó un segundo vulcanizado termoplástico "TPV 2" según el procedimiento de la invención usando una fase A de poliamida de un solo polímero y, como sistema compatibilizante C entre esta fase A y la fase B (sin cambios), los tres compuestos C1, C2 y C3 mencionados antes introducidos según el primer modo de la figura 1. Además, se sometieron a un tratamiento térmico los gránulos obtenidos a la salida de la extrusora durante varias horas y a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C.

Tabla 3:

Ingredientes del TPV 2 según la invención	Partes en peso por 100 partes de polímeros termoplásticos y elastómero de silicona
Akulon F136DH (poliamida PA 6)	60
SL 7240 ("LSR" bi-componentes B1 y B2)	40
Lotader X-LP21H (copolímero de amida-etileno injertado con anhídrido maleico)	5
Sibercizer PA100 (plastificante de sulfonamida)	15
H-siloxano	1
Sílice Aerosil R972	1
TiO <sub>2</sub>	5

Se midieron las propiedades mencionadas antes de este TPV 2 y se compararon en la siguiente tabla 4 con las de un TPSiV "1180" de la compañía Multibase basado en poliamida (es decir, que comprende una fase termoplástica similar a la de este TPV 2).

Tabla 4:

	TPV 2 invención	TPSiV testigo "1180"
Dureza Shore D (3 s)	49	44
R/R (MPa)	26,8	21
A/R (%)	170	210
DELFT (N/m)	59,8	48,6
DRC al 25% 22 h a 100°C (%)	72	73
Módulo E' (MPa): a 20°C	220	220
a 100°C	78	41
Tg (°C)	14,3	-35 51

Con durezas equivalentes, se observa que las propiedades mecánicas del TPV 2 según la invención son similares a las medidas en este TPSiV conocido basado en una fase de poliamida análoga, con la excepción de las temperaturas de transición vítrea. De hecho, este TPV 2 presenta solo una Tg, característica de una mezcla homogénea bien compatibilizada, mientras que este TPSiV presenta dos Tg muy diferentes, lo que demuestra una mezcla bifásica y, por lo tanto, una compatibilización menos eficaz que para el TPV 2.

De hecho y como se ilustra en las fotografías de las figuras 5 y 6, este TPV 2 presenta una morfología tal que las dos fases termoplástica A (clara) y elastómero de silicona B (oscura) son co-continuas (con la fase A que contiene los nódulos de la fase B de tamaño medio inferior a 1 µm), y se puede ver en la figura 5 que esta dispersión es mucho mejor que la que se ve en la figura 6 para el TPSiV testigo "1180", el cual tiene sus fases A y B, que son visiblemente muy distintas y muy poco compatibilizadas.

## REIVINDICACIONES

1. Elastómero reticulado con transformación termoplástica, que comprende:

5 - una primera fase (A) basada en al menos un polímero termoplástico elegido del grupo formado por homopolímeros y copolímeros de olefinas, poliamidas, poliimidias (PI), poliftalamidas (PPA), polieterimidias (PEI), poliamida-imidas (PAI), elastómeros termoplásticos (TPE) y sus mezclas, estando comprendido dicho al menos un polímero termoplástico en el elastómero reticulado con transformación termoplástica en una fracción en masa que va de 20% a 80%;

10 - una segunda fase (B) basada en al menos un elastómero de silicona líquido bicomponente (B1 y B2) reticulado por hidrosililación que comprende un primer componente (B1) que comprende una mezcla de diorganopolisiloxanos, una sílice de refuerzo y un catalizador de hidrosililación basado en platino, y un segundo componente (B2) que comprende un diorganopolisiloxano, un compuesto de organohidrosilicona, una sílice de refuerzo y un inhibidor, estando dicho al menos un elastómero de silicona líquido incluido en el elastómero reticulado con transformación termoplástica en una fracción en masa que va de 20% a 80%, y

15 - un sistema compatibilizante (C) de estas fases entre sí,

20 caracterizado por que dicho sistema comprende:

25 - al menos un polímero (C1) elegido del grupo formado por poliolefinas injertadas, terpolímeros con bloques de poli(vinilo aromático-dieno conjugado-metacrilato de metilo), terpolímeros de bloques de poli(metacrilato de metilo-acrilato de alquilo-metacrilato de metilo), terpolímeros de etileno-(met)acrilato de alquilo-ácido acrílico y polímeros derivados de al menos un éster de glicidilo tales como terpolímeros de etileno-(met)acrilato-(met)acrilato de glicidilo, y

30 - un poliorganosiloxano (C2) con grupo(s) funcional(es) SiH,

35 y por que dicho elastómero reticulado con transformación termoplástica forma una dispersión homogénea de dichas primera y segunda fases obtenida por extrusión reactiva con al menos la segunda fase que es continua, siendo dicha primera fase (A) una fase discontinua formada por nódulos dispersos en dicha segunda fase (B) continua, o bien siendo la primera y la segunda fases co-continuas en dicho elastómero reticulado con transformación termoplástica en forma de nódulos de una contenida en la otra y a la inversa, presentando estos nódulos en estos dos casos un tamaño medio inferior a 10  $\mu\text{m}$ .

2. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según la reivindicación 1, caracterizado por que dichos nódulos presentan en estos dos casos un tamaño medio comprendido entre 50 nm y 5  $\mu\text{m}$ .

40 3. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende el producto de la reacción, por extrusión reactiva, de dicho al menos un polímero termoplástico y de dicho poliorganosiloxano (C2) que está presente en exceso con respecto a las proporciones estequiométricas de dichos componentes (B1 y B2) y que presenta dichos grupos funcionales SiH, monovalentes, en sus extremos de cadena o a lo largo de su cadena, injertándose este poliorganosiloxano mediante esta reacción en dicho al menos un polímero termoplástico.

45 4. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho polímero (C1) incluido en dicho sistema comprende dicha poliolefina injertada, la cual se elige del grupo formado por homopolímeros y copolímeros de olefinas y copolímeros de al menos una olefina y al menos un comonomero no olefínico, y preferiblemente del grupo formado por homopolímeros de una alfa-olefina, tales como polipropilenos, y copolímeros de etileno y una amida, y por que preferiblemente dicha poliolefina está injertada con anhídrido maleico.

50 5. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende dicho sistema compatibilizante (C) según una fracción en masa que va de 1% a 30%, cuyo sistema comprende (en partes en peso por 100 partes de polímero(s) termoplástico(s) y elastómero(s) de silicona líquido(s):

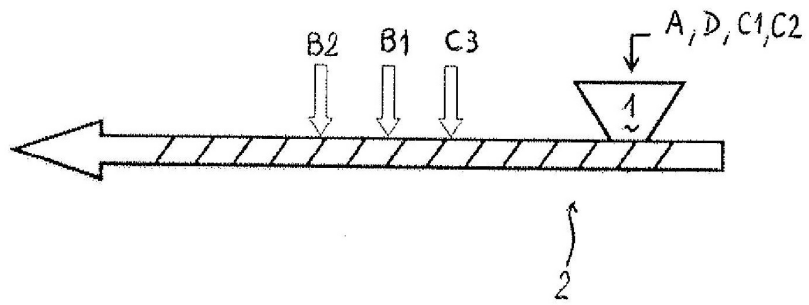
55 - dicho polímero (C1) en una cantidad que va de 0,1 a 10 partes en peso;

60 - dicho poliorganosiloxano (C2) con grupo(s) funcional(es) SiH en una cantidad que va de 0,1 a 2 partes en peso; y opcionalmente

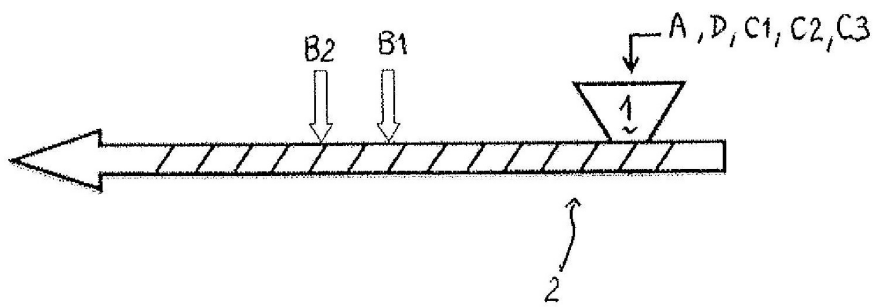
65 - un plastificante (C3), tal como un aceite parafínico, un plastificante de tipo éster, fosfato o sulfonamida, por ejemplo, en una cantidad que va de 0 a 20 partes en peso.



- 5 6. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que dicho al menos un polímero termoplástico se elige del grupo formado por polipropilenos isotácticos, copolímeros de propileno, polietilenos de alta densidad, polietilenos de baja densidad, copoliésteres (COPE), poliéteres de bloques de amidas (PEBA), poliamidas 6, poliamidas 4.6, poliamidas 6.6, poliamidas 11, poliamidas 12, poliuretanos termoplásticos (TPU) y sus mezclas.
- 10 7. Elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende además, en una fracción en masa que va de 1% a 30%, una carga de refuerzo (D) de dicha primera fase (A) y/o de dicha segunda fase (B) que se elige del grupo formado por cargas inorgánicas tales como sílices pirógenas hidrófobas, dióxido de titanio y talco, cargas orgánicas tales como negro de carbón y grafito, y sus mezclas.
- 15 8. Procedimiento de preparación de un elastómero reticulado con transformación termoplástica según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende una extrusión reactiva, llevada a cabo en al menos un paso en una extrusora de doble tornillo (2), de una mezcla que comprende dichas primera y segunda fases (A y B) y dicho sistema compatibilizante (C).
- 20 9. Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado por que se introducen en dicha extrusora antes de dicha segunda fase (B):
- 25 - dicha primera fase (A);
- dicho sistema compatibilizante (C), preferiblemente mediante una bomba peristáltica; y
- 30 - una carga de refuerzo (D) de dicha primera y/o dicha segunda fase.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado por que se introducen simultáneamente en una zona de alimentación (1) de dicha extrusora (2):
- 35 - dicha primera fase (A);
- todo o parte de dicho sistema compatibilizante (C); y
- una carga de refuerzo (D) de dicha primera y/o dicha segunda fase, para obtener una premezcla que después se hace reaccionar opcionalmente con la parte restante (C3) de dicho sistema, y después con dicha segunda fase (B).
- 40 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado por que se mezcla dicha segunda fase (B) con dicha primera fase (A) por inyección, en una zona de dispersión de dicha extrusora (2):
- 45 - de un primer componente (B1) de esta segunda fase que comprende una mezcla de diorganopolisiloxanos, una sílice de refuerzo y un catalizador de hidrosililación a base de platino; y después
- de un segundo componente (B2) de esta segunda fase que comprende un diorganopolisiloxano, un compuesto de organohidrosilicona, una sílice de refuerzo y un inhibidor.
- 50 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 11, caracterizado por que se mezclan dichas primera y segunda fases (A y B) en una zona de dispersión de dicha extrusora (2), a una temperatura superior en al menos 20°C al punto de fusión de dicho polímero termoplástico o de aquel de los polímeros termoplásticos que sea el más elevado, y con una velocidad de cizalladura de la mezcla en la zona de dispersión que es mayor que  $10^2 \text{ s}^{-1}$  y preferiblemente igual o mayor que  $10^3 \text{ s}^{-1}$ .
- 55 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado por que la mezcla formada por gránulos que se obtiene a la salida de dicha extrusora (2) se somete a un tratamiento térmico, por ejemplo durante varias horas a una temperatura comprendida entre 100°C y 150°C, para mejorar las propiedades mecánicas de esta mezcla, tales como la resistencia a la rotura, la resistencia al desgarro y la deformación remanente por compresión.



**Fig. 1**



**Fig. 2**



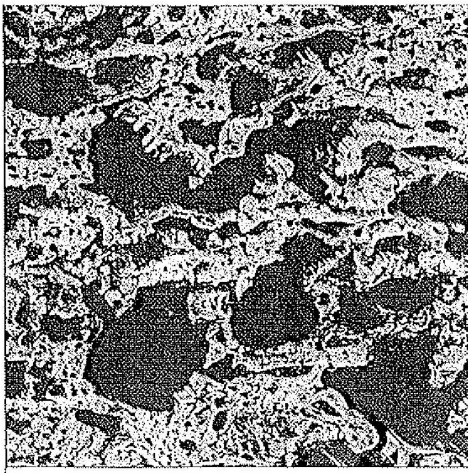
0 30  $\mu\text{m}$

**Fig. 3**



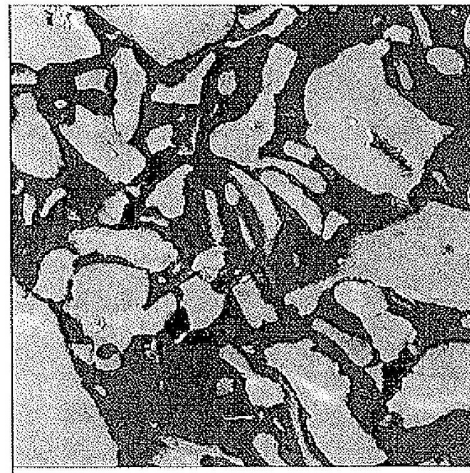
0 30  $\mu\text{m}$

**Fig. 4**



0 30  $\mu\text{m}$

**Fig. 5**



0 30  $\mu\text{m}$

**Fig. 6**