



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 283 763**

51 Int. Cl.:  
**C08L 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03717346 .5**

86 Fecha de presentación : **22.01.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1472315**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.11.2004**

54 Título: **Película fina a base de elastómero termoplástico, su procedimiento de preparación y sus utilizaciones.**

30 Prioridad: **08.02.2002 FR 02 01548**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.11.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.11.2007**

73 Titular/es: **HUTCHINSON**  
**2, rue Balzac**  
**75008 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Hoerner, Pierre y**  
**Sirdey, Thierry**

74 Agente: **Esteban Pérez-Serrano, María Isabel**

**ES 2 283 763 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).

# ES 2 283 763 T3

## DESCRIPCIÓN

Película fina a base de elastómero termoplástico, su procedimiento de preparación y sus utilizaciones.

5 La presente invención se refiere a una película fina a base de elastómero termoplástico, a su procedimiento de preparación, así como a su utilización para la fabricación de artículos de elastómeros finos tales como guantes, dediles o preservativos.

10 El látex natural se ha utilizado desde hace mucho para la fabricación de artículos finos (guantes, dediles, preservativos) mediante el procedimiento de inmersión. La película se forma por evaporación del agua contenida en la capa de látex depositada sobre un molde, y por coagulación de las partículas de caucho. A continuación se vulcaniza (reticulación química) para aumentar sus propiedades mecánicas.

15 Gracias a sus excelentes propiedades mecánicas, incluso en películas finas, y a su atractivo precio, el látex natural es el material de referencia para estas aplicaciones.

Sin embargo, el látex natural presenta al menos tres principales inconvenientes:

- 20 - presencia de microperforaciones en las películas;
- problemas de alergias y de sensibilidad provocados por el material;
- sensibilidad a la oxidación y al envejecimiento.

25 Los agujeros se deben principalmente a impurezas contenidas en las dispersiones de látex, a la presencia de microburbujas durante la fabricación, y/o se producen durante la utilización de dicho artículo.

30 Los problemas de alergia son inherentes a la presencia de proteínas alergénicas contenidas en el suero de látex natural, así como a la presencia de diferentes agentes que se introducen en la formulación del látex, tales como coagulantes, acelerantes y otros antioxidantes.

Ciertos elastómeros de síntesis, y más particularmente los elastómeros termoplásticos, se utilizan con el objetivo de evitar los inconvenientes ocasionados por el empleo de látex natural.

35 Sin embargo, su empleo es más complejo e implica la disolución de los elastómeros en un medio disolvente. La solución de elastómero en un medio disolvente se deposita sobre un molde durante la inmersión, formándose después la película de elastómero en una segunda fase durante la evaporación del disolvente.

40 La elaboración de una formulación de elastómero termoplástico para la fabricación de artículos flexibles y finos, tales como guantes o preservativos, de acuerdo con el procedimiento de inmersión, debe tener en cuenta además, los siguientes criterios tecnológicos:

- 45 - la naturaleza química de los compuestos no volátiles, tales como elastómero(s), agentes plastificantes y otros compuestos empleados; en particular, es importante tener en cuenta su compatibilidad con las normativas que pueden aplicarse a las aplicaciones previstas (particularmente aplicaciones médicas en el caso de dispositivos médicos);
- la naturaleza de los compuestos volátiles (disolventes) utilizados para la disolución de los compuestos no volátiles: en particular, es importante tener en cuenta su toxicidad para el manipulador y para el medio ambiente;
- las características de disolución de los compuestos no volátiles en los disolventes utilizados (extracto seco, viscosidad), siendo el objetivo económico tener que evaporar la menor cantidad de disolvente posible;
- 55 - la calidad de la película formada después de la evaporación del disolvente y más particularmente: el aspecto de la película que debe presentar muy buena homogeneidad ("tirantez de la película"), así como las propiedades mecánicas del material, esencialmente flexibilidad y resistencia a la rotura.

60 De este modo ya se ha propuesto por ejemplo, particularmente en la solicitud internacional WO 95/00586, realizar artículos finos tales como guantes o preservativos, de acuerdo con un procedimiento de inmersión a partir de una solución de una mezcla en su mayoría de un copolímero de estireno-butileno-estireno (S-B-S) y de un copolímero de estireno-isopreno-estireno (S-I-S) en un disolvente alifático inerte en presencia de un agente plastificante. Los artículos obtenidos empleando dichos copolímeros no son completamente satisfactorios en la medida en que siguen siendo muy sensibles a la oxidación, y por el hecho de que sus propiedades iniciales se alteran durante el envejecimiento.

65 Por otro lado ya se ha propuesto, particularmente en la Solicitud de Patente EP 0 488 021, realizar artículos finos de elastómeros mediante un procedimiento de inmersión, a partir de una solución de al menos dos copolímeros de estireno-etileno/butileno-estireno (S-EB-S) de diferente viscosidad y de un agente plastificante tal como un aceite

mineral, en un disolvente orgánico tal como tolueno. Aunque los artículos obtenidos empleando dichos copolímeros no presentan el inconveniente de ser muy sensibles a la oxidación, su fabricación necesita el empleo de disolventes orgánicos aromáticos tales como tolueno, más particularmente disolventes tóxicos y cuyo empleo, evidentemente debe evitarse desde un punto de vista ecológico.

5

En el caso particular de los materiales elastómeros fabricados a partir de copolímeros S-EB-S, las propiedades mecánicas dependen directamente de la naturaleza del elastómero empleado (masa molar y contenido de estireno (PS)), así como de la manera en la que se forma la película (homogeneidad de la película). El especialista en la técnica admite particularmente ("*Kraton Polymers for Adhesives and Sealants*", Shell Chemical Company, 1992, SC198-92; MORTON M. *et al.*, J. Poly. Scien., 1969, Part. C, 99-115; BEECHER J.F. *et al.*, J. Poly. Scien., 1969, Part. C, **26**, 117-134; KIM G. *et al.*, Macromolecules, 1998, 31, 2569-2577 y LEDHE N.R. *et al.*, "*Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*", 1987, Hanser Publishers, Munich), que el equilibrio entre las propiedades elastoméricas, por un lado, y termoplásticas por otro, proviene de la organización de fase del material. Por la incompatibilidad entre los dos bloques EB y PS, el copolímero se organiza en forma de microdominios de PS dispersos en una matriz elastomérica de EB. Los dominios de PS, "duros" a temperatura ambiente, sirven de nudos físicos de reticulación y aportan elasticidad y resistencia mecánica a la película formada de este modo. Estas características están en función de la manera en la que se organizan estos micro-dominios, correspondiendo el caso más favorable a una separación óptima entre las dos fases.

Los copolímeros S-EB-S disponibles en el mercado, tales como los utilizados en la solicitud de patente EP 0 488 021, contienen en su mayoría contenidos de PS comprendidos entre el 25 y el 30% en peso con respecto al peso total del S-EB-S. Las características de disolución y de la película formada, dependen de la masa molar del S-EB-S utilizado. Estas características figuran en la Tabla I mostrada a continuación:

25

TABLA I

<b>Masa molar del S-EB-S (en g/mol)</b>	<b>Viscosidad de la disolución (disolvente aromático)</b>	<b>Homogeneidad de la película</b>	<b>Propiedades mecánicas de la película plastificada</b>
<b>&lt; 75.000</b>	reducida	buena	malas
<b>&gt; 75.000</b>	elevada	mala	buenas

40

De esta tabla destaca que la utilización únicamente de S-EB-S que tiene una masa molar elevada (típicamente > 75.000 g/mol) permite obtener películas plastificadas que presentan propiedades mecánicas satisfactorias, pero dichos elastómeros se disuelven bastante mal y no forman películas correctamente.

Por esto, las formulaciones de elastómeros descritas en la Solicitud de Patente EP 0 488 021 se componen de una mezcla de al menos dos S-EB-S (al menos un S-EB-S de masa molar elevada cuya homogeneidad de la película se facilita mediante la presencia de al menos un S-EB-S de masa molar reducida), de un plastificante, y de un disolvente aromático que preferiblemente es tolueno.

Como se ha visto anteriormente, en un contexto general donde la protección de los individuos y del medio ambiente ocupa una parte cada vez más importante en la concepción de nuevas formulaciones, es de capital importancia evitar al máximo el empleo de disolventes aromáticos tales como el tolueno y favorecer, por el contrario, el empleo de disolventes cicloalifáticos.

Sin embargo, en los disolventes cicloalifáticos que tienen un poder disolvente claramente inferior al de los disolventes aromáticos, el efecto de la masa molar del S-EB-S sobre la viscosidad de la disolución se intensifica aún más. En estas condiciones, la viscosidad de las soluciones obtenidas a partir de de S-EB-S de masa molar elevada se vuelve incompatible con la requerida para la fabricación de una película para el procedimiento de inmersión.

Por tanto, para remediar estos principales problemas, el solicitante ha elaborado el que constituye el objeto de la invención. Ha tomado particularmente como objetivo proporcionar un material termoplástico que presenta todas las cualidades requeridas en términos de homogeneidad de la película y de propiedades mecánicas, que puede fabricarse mediante un procedimiento de inmersión a partir de una disolución de un copolímero S-EB-S en un disolvente cicloalifático o en su mayoría cicloalifático.

65

La presente invención tiene por tanto como objeto principal una película a base de elastómero termoplástico caracterizada porque comprende:

## ES 2 283 763 T3

- un único copolímero de bloque estireno-etileno/butileno-estireno que presenta una masa molar superior o igual a 75.000 g/mol,
- al menos un agente estructurante seleccionado entre los copolímeros de bloque estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno (S-EP-S-EP), y
- al menos un agente plastificante.

La película de elastómero termoplástico de acuerdo con la invención presenta la ventaja de poder obtenerse mediante un procedimiento de inmersión empleando un disolvente cicloalifático o en su mayoría cicloalifático, lo que permite disminuir los riesgos de toxicidad en los que se incurre por la manipulación de disolventes aromáticos en grandes cantidades. Por otro lado, la presencia del agente estructurante tal como se ha definido anteriormente permite, como se demuestra en los ejemplos ilustrativos a continuación en este documento, obtener un aumento de extracto seco (soluciones de partida de elastómeros más concentradas) y esto sin acarrear un aumento de la viscosidad de dichas soluciones de partida. Las soluciones de únicamente S-EP-S-EP en disolvente cicloalifático son, en efecto, muy poco viscosas; y por consiguiente, la adición de este agente estructurante a la solución de elastómero de bloque S-EB-S tal como se ha definido anteriormente permite, por efecto de dilución, rebajar la viscosidad de la solución resultante y al mismo tiempo, la fabricación de películas de elastómeros termoplásticos mediante un procedimiento de inmersión.

Además, gracias a su estructura de cuatro bloques, dicho agente estructurante S-EP-S-EP permite mejorar la homogeneidad de la película del elastómero de bloque S-EB-S. Su efecto muy beneficioso es detectable a partir de la etapa de formación de la película, durante la cual aumenta la movilidad molecular de los bloques EB y PS del S-EB-S y de este modo favorece su organización en estado sólido.

El agente presenta, al final, excelentes propiedades mecánicas, en particular una muy buena "tirantez de la película" y una buena resistencia a la rotura.

De acuerdo con la presente invención, se entiende por disolvente en su mayoría cicloalifático, un disolvente cicloalifático que contiene como máximo un 25% en peso de disolventes aromáticos.

Preferiblemente, este contenido de disolventes aromáticos es inferior o igual al 10% en peso.

Los copolímeros de bloque S-EB-S que pueden utilizarse para la fabricación de la película de elastómero termoplástico de acuerdo con la invención contienen preferiblemente del 29 al 33% en peso de estireno con respecto al peso total del copolímero.

De acuerdo con la invención, dichos copolímeros de bloque S-EB-S presentan preferiblemente una masa molar comprendida entre 75.000 y 300.000 g/mol.

Los copolímeros presentan además, preferiblemente una viscosidad en solución al 10% en peso de copolímero en tolueno a 25°C, de al menos 400 mPa, y aún más particularmente comprendida entre 250 y 2.500 mPa. Esta viscosidad se mide con ayuda de un viscosímetro rotativo de velocidad impuesta de tipo BROOKFIELD® LVT equipado con una aguja L3.

Como consecuencia de la descripción y a menos que se indique lo contrario, cualquier referencia a un valor de viscosidad deberá interpretarse como medido tal como se ha indicado anteriormente.

Dichos copolímeros S-EB-S se comercializan por ejemplo con las denominaciones comerciales Kraton® G1654ES, Kraton® G1650ES y Kraton® G1651 ES por la compañía Kraton Polymers.

De acuerdo con la invención, los copolímeros de bloque S-EP-S-EP se seleccionan preferiblemente entre los compuestos que presentan una masa molar inferior o igual a 200.000 g/mol, e incluso más particularmente comprendida entre 50.000 y 100.000 g/mol.

De acuerdo con una realización ventajosa de la invención, los S-EP-S-EP se seleccionan entre los compuestos que contienen como máximo el 25% en peso de estireno con respecto al peso total del copolímero de bloque S-EP-S-EP.

Los copolímeros presentan además preferiblemente una viscosidad, en solución al 25% en peso de copolímero en tolueno a 25°C, de al menos 1800 mPa, y aún más particularmente comprendida entre 250 y 2.500 mPa.

Entre estos S-EP-S-EP, pueden mencionarse particularmente, a modo de ejemplo, el copolímero comercializado con la denominación Kraton® G1730 por la compañía Kraton Polymers.

De acuerdo con una forma particularmente ventajosa de la invención, dicho agente estructurante representa de 5 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de S-EB-S.

## ES 2 283 763 T3

El agente plastificante se selecciona preferiblemente entre aceites minerales, entre los que pueden mencionarse particularmente aceites minerales tales como aceites parafínicos comercializados con las denominaciones Primol<sup>®</sup> 352 y Marcol<sup>®</sup> 82 por la compañía ESSO.

5 De acuerdo con una forma particularmente ventajosa de la invención, dicho agente plastificante representa de 25 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de S-EB-S.

La película de elastómero termoplástico de acuerdo con la invención puede presentarse en forma de un material monocapa o multicapa, y puede además encerrar una o varias sustancias químicas tales como un agente antiséptico y/o viricida.

Dichas sustancias químicas activas pueden seleccionarse particularmente entre amonios cuaternarios, en particular dimetildidecilamonio y cloruro de benzalconio; copolímeros de bloque con actividad biocida tales como el copolímero de bloque polidimetilsiloxano-polioxoetileno; biguanidas tales como sales hidrosolubles de clorhexidina como el digluconato de clorhexidina; ftaraldehído; derivados fenólicos tales como hexaclorofeno; tensioactivos no iónicos que constan de una secuencia de polioxitileno tal como octoxinol (o Triton<sup>®</sup> X100); hexamedina y sus mezclas.

15 Cuando se utilizan, la o las sustancias químicas activas representan preferiblemente del 5 al 25% en peso con respecto al peso total de dicha película de elastómero.

20 De acuerdo con la invención, la película de elastómero presenta preferiblemente un grosor comprendido entre 200  $\mu\text{m}$  y 800  $\mu\text{m}$ .

La película de elastómero termoplástico de acuerdo con la invención puede presentarse particularmente en forma de guantes, dediles, preservativos, etc...

Por lo tanto, la presente invención tiene también por objeto la utilización de al menos una película termoplástica tal como se ha definido anteriormente, para la fabricación de artículos elastómeros finos tales como guantes, dediles o preservativos.

30 La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de dicha película de elastómero termoplástico, caracterizado porque comprende:

(a) la preparación de una solución líquida (A) por disolución de un único copolímero de bloque estireno-etileno/butileno-estireno que presenta una masa molar superior o igual a 75.000 g/mol, de al menos un agente estructurante seleccionado entre los copolímeros de bloque estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno, y de al menos un agente plastificante, en un disolvente cicloalifático o en su mayoría cicloalifático; y

40 (b) la evaporación de dicho disolvente, para obtener una película de elastómero termoplástico.

De manera ventajosa, el procedimiento de preparación de acuerdo con la invención consta de, después de la etapa (a) y antes de la etapa (b), una etapa intermedia (c) que consiste en sumergir un molde, preferiblemente de porcelana, y calentado previamente a una temperatura comprendida entre 25 y 50°C, en la solución líquida (A), de forma que se obtiene, después de la evaporación del disolvente durante la etapa (b), una película de elastómero termoplástico que tiene la forma final del artículo esperado, por ejemplo un guante, un dedil o un preservativo.

Las etapas (a) a (b), que comprenden opcionalmente la etapa (c), por supuesto se repiten tanto como sea necesario cuando se desea fabricar una película multicapa.

50 Después de la etapa (b), la película de elastómero termoplástico se seca preferiblemente a una temperatura comprendida entre 30 y 80°C durante un periodo comprendido entre 15 y 300 minutos.

55 El disolvente cicloalifático se selecciona preferiblemente entre ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano y sus mezclas.

El disolvente en su mayoría cicloalifático utilizado durante la etapa (a), es una mezcla de al menos un disolvente cicloalifático y de al menos un disolvente aromático en la cual el disolvente aromático representa como máximo el 25% en peso y aún más particularmente como máximo el 10% en peso con respecto a la cantidad total de disolvente utilizado.

60 Entre los disolventes en su mayoría cicloalifáticos, pueden mencionarse particularmente las mezclas de metilciclohexano/tolueno en proporciones másicas de 9:1, así como la mezcla de metilciclohexano/xileno en las mismas proporciones másicas.

65 La naturaleza de los copolímeros de bloque S-EB-S, del agente estructurante S-EP-S-EP, y del agente plastificante, así como sus proporciones respectivas preferiblemente son como se han definido anteriormente.

## ES 2 283 763 T3

La presente invención también tiene por objeto la solución líquida (A) empleada durante el procedimiento de fabricación y tal como se ha definido anteriormente.

Finalmente, la invención tienen por objeto la película de elastómero termoplástico, así como el artículo de elastómero termoplástico formulado, que pueden de obtenerse por medio de dicho procedimiento de preparación.

Además de las disposiciones anteriores, la invención comprende también otras disposiciones que resultarán de la descripción mostrada a continuación, que se refiere a un ejemplo comparativo de las características viscosimétricas de disoluciones a base de uno o de dos elastómeros termoplásticos en disolvente en su mayoría cicloalifático, a un ejemplo comparativo de realización de guantes de elastómeros termoplásticos a partir de soluciones líquidas que contienen uno o dos elastómeros termoplásticos, a un ejemplo comparativo de caracterización de las propiedades mecánicas de las películas termoplásticas obtenidas a partir de soluciones líquidas que contienen uno o dos elastómeros termoplásticos, así como a las figuras adjuntas, en las cuales:

- la figura 1 representa la viscosidad medida en función del extracto seco de las disoluciones preparadas en el ejemplo 1;

- la figura 2 representa el termograma resultante del análisis termodinámico mecánico (Dynamic Mechanical Thermal Analysis: DMTA) de las tres películas de elastómero realizadas en el ejemplo 2; y

- la figura 3 representa el termograma resultante del análisis DMTA de las dos películas de elastómero realizadas en el ejemplo 3.

### Ejemplo 1

*Comparación de las características viscosimétricas de disoluciones a base de uno o dos copolímeros S-EB-S en un disolvente en su mayoría cicloalifático*

El objetivo de este ejemplo es medir las características viscosimétricas de soluciones líquidas de elastómeros termoplásticos obtenidas durante la disolución, en un disolvente en su mayoría cicloalifático, de un único copolímero de bloque S-EB-S asociado a un agente plastificante y opcionalmente a un agente estructurante S-EP-S-EP, de forma comparativa con las obtenidas por disolución de dos copolímeros de bloque S-EB-S asociados al mismo agente plastificante pero sin agente estructurante.

#### 1) *Material y productos utilizados*

##### ◆ Elastómeros de bloque S-EB-S:

- *S-EB-S A*: producto de masa molar superior a 75.000 g/mol, que contiene el 31% en peso de estireno, comercializado con la denominación comercial Kraton® G1654ES por la compañía Kraton Polymers,

- *S-EB-S B*: producto de masa molar superior a 75.000 g/mol, que contiene el 30% en peso de estireno, comercializado con la denominación comercial Kraton® G1650ES por la compañía Kraton Polymers,

- *S-EB-S C*: producto de masa molar superior a 75.000 g/mol, que contiene el 33% en peso de estireno, comercializado con la denominación comercial Kraton® G1651ES por la compañía Kraton Polymers,

◆ Agente estructurante: copolímero de bloque S-EP-S-EP, que presenta una masa molar de aproximadamente 70.000 g/mol, y que contiene el 21% en peso de estireno, comercializado con la denominación comercial Kraton® G1730 por la compañía Kraton Polymers.

◆ Agente plastificante: aceite parafínico comercializado con la denominación comercial Primol® 352 por la compañía Esso.

◆ Disolvente en su mayoría cicloalifático: mezcla de metilciclo-hexano/tolueno en proporciones másicas de 9:1.

◆ Medición de las viscosidades: en este ejemplo, todas las viscosidades se miden a una temperatura de 20°C, con ayuda de un reómetro HAAKE® VT550, equipado con una geometría de tipo COUETTE de doble entrehierro NV, y con una cizalladura de 100 s<sup>-1</sup>.

#### 2) *Preparación de las disoluciones de elastómeros*

Las disoluciones 1 a 3 se preparan mediante pesaje de los diferentes constituyentes, que a continuación se introducen, con agitación, en un recipiente adaptado que contiene la cantidad deseada de disolvente, de acuerdo con las proporciones que figuran en la Tabla II a continuación:

ES 2 283 763 T3

TABLA II

	Disolución nº 1(*)	Disolución nº 2	Disolución nº 3(*)	
5				
	S-EB-S A (en g)	100	100	-
	S-EB-S B (en g)	-	-	50
10	S-EB-S C (en g)	-	-	50
	Agente estructurante (en g)	-	25	-
15	Agente plastificante (en g)	62,5	70	62,5
20	% de agente plastificante con respecto al peso total de los polímeros	65,5	62,5	62,5
25				
30	(*) Disoluciones que no forman parte de la invención: las disoluciones nº 1 no contienen agente estructurante y por otro lado, la disolución nº 3 contiene dos elastómeros de bloque S-EB-S como se describe por ejemplo en la Solicitud de Patente EP 0 488 021			
35				

Es importante destacar que cada una de estas disoluciones contiene la misma cantidad relativa de agente plastificante, estando ésta expresada con respecto a la suma másica de los compuestos elastómeros (S-EB-S y S-EP-S-EP).

El extracto seco de cada una de las disoluciones está comprendido entre el 13 y el 18%.

Las curvas de viscosidades medidas en función del contenido de extracto seco se representan en la figura 1, en la cual la curva representada por una línea continua corresponde a la viscosidad de la disolución nº 1, la curva representada por una línea interrumpida por círculos negros corresponde a la viscosidad de la disolución nº 2 y la curva representada por una línea interrumpida por triángulos negros corresponde a la viscosidad de la disolución nº 3.

Estos resultados demuestran que la disolución nº 2 de acuerdo con la invención, ya que no solamente contienen un único copolímero de bloque S-EB-S en asociación con un agente estructurante seleccionado entre los copolímeros de bloque S-EP-S-EP, presenta, con un contenido de extracto seco equivalente, una viscosidad sensiblemente más reducida que las disoluciones nº 1 y nº 3 que no forman parte de la invención.

Además, cuando se coloca esta vez a viscosidad equivalente, es posible emplear una disolución de acuerdo con la invención que presente un contenido de extracto seco más elevado, permitiendo de este modo reducir la cantidad de disolvente a utilizar, y al mismo tiempo los costes así como los riesgos toxicológicos y medioambientales ligados al empleo de dichos disolventes.

Ejemplo 2

*Estudio comparativo de las propiedades mecánicas de películas finas de elastómeros termoplásticos preparadas a partir de soluciones líquidas que contienen uno o dos copolímeros de bloque S-EB-S de acuerdo con un procedimiento de inmersión*

1) Material y método

En este ejemplo, se han utilizado las disoluciones nº 2 y nº 3 que presentan un extracto seco del 15%, semejantes a las preparadas en el ejemplo 1.

## ES 2 283 763 T3

También se ha preparado una disolución comparativa nº 4 que no forma parte de la invención y que tiene la composición que se indica a continuación, de acuerdo con el mismo protocolo de preparación que el descrito anteriormente en el ejemplo 1.

### 5 Disolución nº 4

- |  |       |
|--|-------|
| - S-EB-S A                                 | 100 g |
| - Mezcla de metilciclohexano/tolueno (9:1) | 900 g |
| - Extracto seco                            | 10%   |

10 A partir de cada una de las disoluciones nº 2, 3 y 4, se realizan las películas finas correspondientes (película 2; película 3 y película 4) de acuerdo con un procedimiento de inmersión.

15 Para hacer esto, se sumerge un molde de porcelana sin esmaltar, calentado previamente a una temperatura de 45°C, en la disolución de elastómeros. La operación se realiza en una habitación climatizada a 20°C. El molde se mantiene sumergido en la disolución durante aproximadamente 10 segundos y después se retira lentamente. Inmediatamente después se le hace girar durante aproximadamente 3 minutos, para permitir un buen reparto de la capa de disolución arrastrada sobre el molde. A continuación el molde se pone a secar, durante 18 minutos, en una estufa cuya temperatura se mantiene a 45°C. La operación de inmersión se repite después tres veces, de forma que se obtiene una película de elastómero termoplástico constituida por cuatro capas sucesivas y que presenta un espesor final de aproximadamente 200 µm.

### 2) Caracterización de las películas obtenidas

- 25 - Película 4 obtenida a partir de la disolución nº 4:

Desde la aplicación de la primera capa se nota la aparición de inicios de rotura en forma de estrella que se amplían durante la superposición de las siguientes capas. Estos inicios de rotura resultan de la aparición de tensiones durante el secado de la película cuya rigidez no permite la disipación. Esta película 4, que solamente contiene un único copolímero de bloque S-EB-S, pero no contiene agente estructurante de bloque S-EP-S-EP, y que por tanto no forma parte de la invención, no puede aprovecharse.

- 30 - Película 3 obtenida a partir de la disolución nº 3:

35 No se detecta ninguna grieta en la película durante la inmersión, ni después de los sucesivos secados. Sin embargo, la película obtenida presenta algunas jaspeaduras y heterogeneidades macroscópicas que pueden resultar de una mala organización de los elastómeros durante la etapa de evaporación del disolvente. Esta película, obtenida a partir de una disolución que contiene la asociación de dos copolímeros de bloque S-EB-S que no forman parte de la invención, tampoco puede aprovecharse.

- 40 - Película 2 obtenida a partir de la disolución nº 2:

45 Esta película de acuerdo con la invención, es decir, que contiene la asociación de un único copolímero de bloque S-EB-S y de un agente estructurante S-EP-S-EP, presenta un aspecto muy adecuado, sin grietas ni jaspeaduras. Por otro lado, la "tirantez de la película" es muy buena.

50 A continuación se caracterizan las películas mediante análisis termodinámico mecánico (DMTA). El DMTA consiste en someter una muestra a los requisitos de deformación en las condiciones precisas de temperatura y de frecuencia, para obtener y para tratar a continuación el conjunto de magnitudes reológicas que caracterizan el material, tales como el valor de la tangente de  $\delta$  ( $\tan\delta$ ).

La  $\tan\delta$  se define como la relación de las magnitudes  $E''/E'$ .

55  $E'$  se define como el módulo de conservación, que caracteriza la energía acumulada en la muestra en forma elástica, por tanto recuperable.

$E''$  es el módulo de pérdida; caracteriza la energía disipada en el material durante los roces entre las moléculas que lo constituyen y que resulta de la viscosidad del medio.

60 El DMTA se ha realizado en las siguientes condiciones:

- Gradiente térmico que va de -150 a +125°C, a razón de 2°C por minuto,
- Frecuencia: 1 Hz

65 Los resultados obtenidos aparecen en la figura 2.

## ES 2 283 763 T3

Estos resultados demuestran:

- con respecto a la película no plastificada obtenida a partir de la disolución nº 4: la longitud del pico relativo a la transmisión EB, así como el valor de la tangente de  $\delta$  ( $\tan\delta$ ) sobre la placa de caucho significan ausencia de separación de fases clara entre los dominios PS y la fase continua EB (separación de fase elastómero/poliestireno);
- con respecto a la película plastificada obtenida a partir de la disolución nº 3: se observa que la separación de fase elastómero/poliestireno es mejor.
- con respecto a la película plastificada de acuerdo con la invención, obtenida a partir de la disolución nº 2: se observa que la separación de fase elastómero/poliestireno es muy buena. Por añadidura, el valor de  $\tan\delta$  para la transición de fase elastomérica es muy elevado, lo que se traduce en una buena movilidad molecular (disipación viscosa importante). De este modo se demuestra el papel del agente estructurante de bloque S-EP-S-EP sobre la movilidad de las cadenas, y como consecuencia sobre la homogeneidad de la película del material.

### Ejemplo 3

20 *Propiedades mecánicas de una película de elastómero preparada a partir de un único copolímero de bloque S-EB-S y de un agente estructurante S-EP-S-EP, con respecto a las de una película de elastómero preparada a partir de una mezcla de dos copolímeros de bloque S-EB-S*

25 El objetivo de este ejemplo es comparar las características mecánicas de una película de elastómero obtenida a partir de una mezcla de dos copolímeros de bloque S-EB-S (uno de masa molar superior a 75.000 g/mol, el otro de masa molar inferior a 75.000 g/mol) con las de una película de elastómero obtenida a partir de un único copolímero de bloque S-EB-S de masa molar superior a 75.000 g/mol asociado con un agente estructurante de bloque S-EP-SEP.

30 Para fines de comparación, las dos mezclas no contienen agente plastificante.

#### 1) *Material y método*

##### ◆ Elastómeros de bloque S-EB-S:

- *S-EB-S A*: como se ha definido anteriormente en el ejemplo 1, de masa molar superior a 75.000 g/mol,
- *S-EB-S D*: producto de masa molar inferior a 75.000 g/mol, que contiene el 30% en peso de estireno, comercializado con la denominación comercial Kraton® G1652 por la compañía Kraton Polymers.

##### ◆ Agente estructurante: Kraton® G1730 como se ha definido anteriormente en el ejemplo 1.

##### ◆ Disolvente en su mayoría cicloalifático: mezcla de metilciclohexano/tolueno en proporciones másicas de 9:1.

#### 2) *Preparación de las disoluciones de elastómeros*

Las disoluciones 5 y 6 se han preparado como se ha descrito anteriormente en el ejemplo 1, de acuerdo con las proporciones que figuran en la Tabla III a continuación:

50 TABLA III

	Disolución nº 5 (*)	Disolución nº 6
S-EB-S A (en g)	100	100
S-EB-S D (en g)	25	-
Agente estructurante (en g)	-	25
Extracto seco (%)	10	10
(*) Disolución que no forma parte de la invención ya que contiene una mezcla de dos copolímeros de bloque S-EB-S.		

## ES 2 283 763 T3

### 3) Preparación de las películas y caracterizaciones

Las disoluciones nº 5 y nº 6 se han utilizado para la fabricación de las películas 5 y 6 de acuerdo con el procedimiento de inmersión descrito anteriormente en el ejemplo 2.

5

Durante el secado, no se detecta ningún defecto ni ninguna anomalía en la película 6 de acuerdo con la invención.

En cambio, la tirantez de la película 5, que no forma parte de la presente invención es peor que la de la película 6.

10

Los termogramas DMTA, realizados en las condiciones que se han descrito anteriormente se representan en la figura 3.

15

Las curvas que se presentan en esta figura muestran una diferencia de morfología importante entre las dos películas. De manera clara, la película 6 de acuerdo con la invención presenta, a la temperatura de transición de fase elastomérica (entre aproximadamente  $-80^{\circ}\text{C}$  y  $-25^{\circ}\text{C}$ ), una mayor amplitud de  $\tan\delta$ , lo que se traduce en una mayor movilidad de las cadenas.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Película a base de elastómero termoplástico, **caracterizada** porque comprende:

- un único copolímero de bloque estireno-etileno/butileno-estireno (S-EB-S) que presenta una masa molar superior o igual a 75.000 g/mol,
- al menos un agente estructurante seleccionado entre los copolímeros de bloques estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno (S-EP-S-EP), y
- al menos un agente plastificante.

2. Película de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el copolímero de bloque S-EB-S contiene del 29 al 33% en peso de estireno con respecto al peso total de dicho copolímero.

3. Película de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada** porque el copolímero de bloque S-EB-S presenta una masa molar comprendida entre 75.000 y 300.000 g/mol.

4. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los copolímeros de bloque S-EP-S-EP se seleccionan entre los compuestos que presentan una masa molar inferior o igual a 200.000 g/mol.

5. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque los copolímeros de bloque S-EP-S-EP se seleccionan entre los compuestos que contienen como máximo el 25% en peso de estireno con respecto al peso total del copolímero de bloque S-EP-S-EP.

6. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el agente estructurante representa de 5 a 50 partes en peso por 100 partes en peso de S-EB-S.

7. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el agente plastificante es un aceite mineral.

8. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque el agente plastificante representa de 25 a 150 partes en peso por 100 partes en peso de S-EB-S.

9. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque se presenta en forma de material monocapa o multicapa.

10. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque contiene una o varias sustancias químicas activas.

11. Película de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada** porque se presenta en forma de guante, de dedil o de preservativo.

12. Utilización de al menos una película termoplástica como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, para la fabricación de artículos de elastómeros finos.

13. Procedimiento de preparación de una película termoplástica como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque comprende:

- (a) la preparación de una solución líquida (A) por disolución de un único copolímero de bloque estireno-etileno/butileno-estireno (S-EB-S) que presenta una masa molar superior o igual a 75.000 g/mol, de al menos un agente estructurante seleccionado entre los copolímeros de bloque estireno-etileno/propileno-estireno-etileno/propileno (S-EP-S-EP), y de al menos un agente plastificante, en un disolvente cicloalifático o en su mayoría cicloalifático; y
- (b) la evaporación de dicho disolvente, para obtener una película de elastómero termoplástico.

14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13, **caracterizado** porque consta de, después de la etapa (a) y antes de la etapa (b), una etapa intermedia (c) que consiste en sumergir un molde calentado anteriormente a una temperatura comprendida entre 25 y 50°C, en la solución líquida (A).

15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque el disolvente cicloalifático se selecciona entre ciclohexano, metilciclohexano, etilciclohexano y sus mezclas.

16. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque el disolvente en su mayoría cicloalifático es una mezcla de al menos un disolvente cicloalifático y de al menos un disolvente aromático, en la

## ES 2 283 763 T3

cual el disolvente aromático representa como máximo el 25% en peso con respecto a la cantidad total de disolvente utilizada.

5 17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado** porque el disolvente en su mayoría cicloalifático es una mezcla de metilciclohexano/tolueno o una mezcla de metilciclohexano/xileno, en proporciones másicas 9:1.

10 18. Solución líquida (A) como se emplea durante la etapa (a) del procedimiento de preparación definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17.

19. Película de elastómero termoplástico, **caracterizada** porque puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 15 a 17.

15 20. Artículo de elastómero termoplástico, **caracterizado** porque puede obtenerse de acuerdo con el procedimiento definido en una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 17.

20

25

30

35

40

45

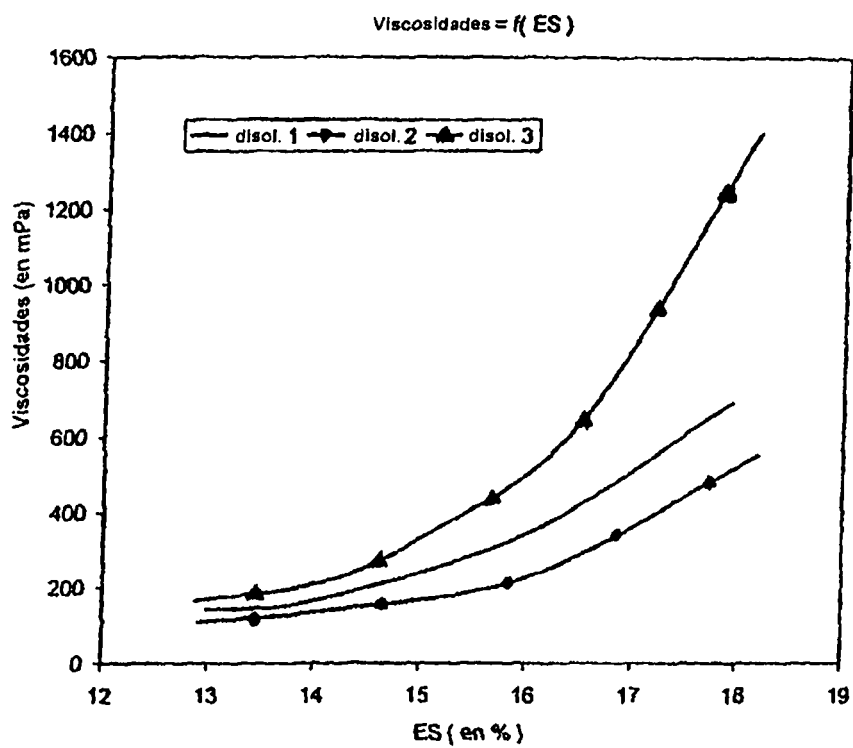
50

55

60

65

Figura 1



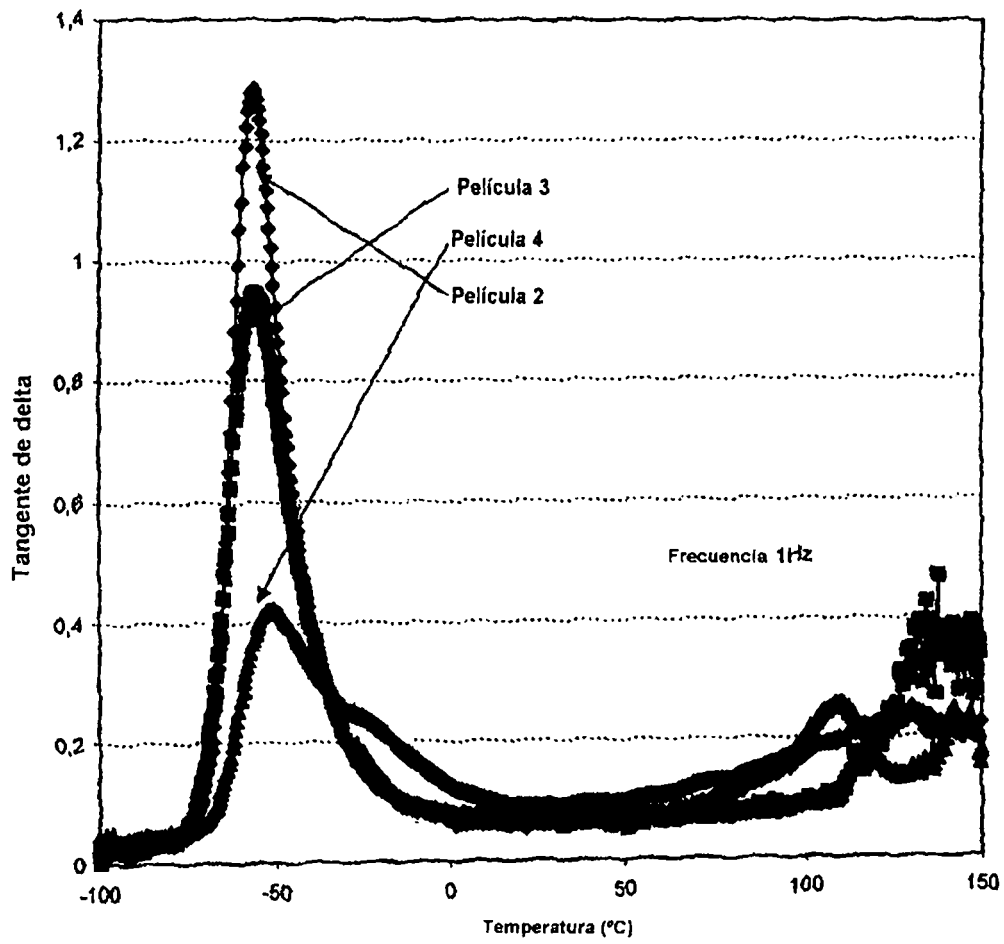


FIGURA 2

Figura 3

