

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 304**

51 Int. Cl.:
C08F 210/16 (2006.01)
A43B 1/10 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 9/04 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
H01B 7/02 (2006.01)
H01B 7/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08777100 .2**
96 Fecha de presentación: **02.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2077283**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.07.2009**

54 Título: **COPOLÍMERO DE ETILENO, COMPOSICIÓN QUE CONTIENE EL COPOLÍMERO Y USO DE LA MISMA.**

30 Prioridad:
15.06.2007 JP 2007159414

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.12.2011

73 Titular/es:
MITSUI CHEMICALS, INC.
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME, MINATO-KU
TOKYO 105-7117, JP

72 Inventor/es:
KAJIHARA, Takayuki;
UEHARA, Hiroshi;
IKENAGA, Shigenobu;
NODA, Kiminori y
YAMAGUCHI, Masayoshi

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 371 304 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

Copolímero de etileno, composición que contiene el copolímero y uso de la misma

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un copolímero etilénico, una composición que contiene el copolímero y a su uso. Más específicamente, la presente invención se refiere a una nuevo copolímero etilénico compuesto únicamente por etileno y α -olefina y que presenta excelentes propiedades de reticulación, una composición que contiene el copolímero y a su uso.

Antecedentes de la invención

Se ha usado de forma convencional un copolímero de etileno- α -olefina para diversas aplicaciones.

- 10 Por ejemplo, debido a que un producto reticulado esponjoso que usa un copolímero de etileno- α -olefina presenta elevada resistencia mecánica y es ligero y flexible, se usa en materiales de construcción para interior y para exterior, partes de automóvil tales como conductos de desplazamiento del vidrio de puertas y similares, materiales de envasado, materiales de uso diario y otros. En el presente documento, dado que el producto reticulado esponjoso presenta un peso reducido y baja resistencia mecánica, cuando se usa en aplicaciones como las descritas anteriormente, se puede mejorar la resistencia mecánica sometiendo una resina a reacción de reticulación para unir las cadenas moleculares del producto acabado.

- 15 Además, también se usa el producto de resina reticulado esponjoso para partes de calzado o calzados, por ejemplo, suelas (principalmente, medias suelas) de calzado deportivo y similares. La razón es que, el calzado o calzados, requieren partes que presenten la condición de que sean ligeros y tengan resistencia mecánica y resiliencia por rebote suficientemente elevadas para inhibir la deformación provocada por el uso prolongado y soportar severas condiciones de uso.

- 20 Es ampliamente conocido que los productos reticulados esponjosos de copolímeros de etileno-acetato de vinilo se usan de forma convencional para medias suelas. No obstante, dado que los productos reticulados en forma espuma, que se moldean usando una composición de copolímero de etileno-acetato de vinilo, presentan un elevado valor de densidad relativa y de deformación permanente por compresión, cuando se usan, por ejemplo, para suelas de calzado, existe el problema de que las suelas resultan pesadas y se comprimen con el uso prolongado y también se pierde la resistencia mecánica, tal como la resiliencia frente al rebote, y similares.

- 25 En los Documentos de Patente 1 y 2, se develan invenciones, respectivamente, que se refieren a un producto reticulado esponjoso que usa un copolímero de etileno- α -olefina y a un producto reticulado esponjoso que usa una mezcla de copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de etileno- α -olefina. No obstante, estas invenciones mejoran las propiedades de baja densidad relativa y las propiedades de baja deformación permanente por compresión, pero no proporcionan el rendimiento suficiente. Además, en el Documento de Patente 3, se desvela un copolímero aleatorio de polieno no conjugado específico de etileno- α -olefina. No obstante, a partir de los estudios de los presentes inventores es evidente que existe oportunidad de mejora desde el punto de vista de proporcionar un producto esponjoso con calidad suficiente y que presente baja densidad relativa y baja deformación permanente por compresión (CS). Por este motivo, existe una demanda en cuanto a la aparición de un nuevo producto esponjoso que presente calidad suficiente y baja densidad relativa y baja deformación permanente por compresión (CS) y un copolímero de etileno- α -olefina y una composición que tenga elevadas propiedades de reticulación que se pueda usar para la producción del producto esponjoso.

- 30 Además, el presente solicitante ha propuesto una composición de resina que contiene un copolímero de etileno- α -olefina y un caucho de copolímero etilénico (véase Documento de Patente 4). Cuando se usa la composición de resina como materia prima para el revestimiento de cables eléctricos, se desvela que la composición de resina resulta más excelente en cuanto a equilibrio entre resistencia a la intemperie y resistencia mecánica, en comparación con el caso de que se use un copolímero que contiene un caucho de etileno-propileno-dieno como materia prima para el revestimiento del cable eléctrico (por ejemplo, véase Documento de Patente 5). No obstante, se ha demandado otra mejora en cuanto al equilibrio entre resistencia a la intemperie y resistencia mecánica cuando se usa la composición de resina para el revestimiento de cables.

- 35 Por otra parte, se usan un elastómero termoplástico olefínico para piezas de automóvil, partes de máquinas industriales, partes de dispositivos eléctricos y electrónicos, materiales de construcción y similares como alternativa al caucho vulcanizado. No obstante, existe demanda de un material que presente una excelente resistencia a la tracción, estiramiento hasta rotura y elasticidad del caucho. Por ejemplo, se sabe que se genera un producto moldeado que presenta propiedad a baja temperatura y resistencia a la tracción, que es mejor en comparación con el caucho vulcanizado convencional, mediante el uso de una composición que contiene una resina cristalina de poliolefina y un caucho de copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina preparado usando un catalizador de metaloceno (véase Documento de Patente 6). No obstante, existe demanda de la aparición de un elastómero termoplástico capaz de generar un producto moldeado que resulte más excelente en cuanto al equilibrio entre resistencia mecánica y tenacidad tal como estiramiento por tracción y similar. El Documento de Patente 7 se refiere

5 a una composición que comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina (A), un agente de soplado (B), y de manera opcional, un peróxido orgánico y un adyuvante de reticulación. El copolímero de etileno/alfa-olefina (A) comprende un copolímero de etileno/alfa-olefina (A1) que presenta una densidad de no menos que $0,880 \text{ g/cm}^3$ y menos que $0,900 \text{ g/cm}^3$ y MFR (190 °C) de 0,1 a 50 g/10 min y un copolímero de etileno/alfa-olefina (A2) que presenta una densidad de $0,900 \text{ g/cm}^3$ a $0,930 \text{ g/cm}^3$, MFR (190 °C) de 0,1 a 50 g/10 min y un pico principal de punto de fusión no mayor que 110 °C.

Documento de Patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H09-501447.

Documento de Patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H11-206406.

Documento de Patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H11-5818.

10 Documento de Patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 2006-249136.

Documento de Patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H08-127680.

Documento de Patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H09-12790.

Documento de Patente 7: EE.UU. 2002/183408 A1.

Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

15 Un objeto de la presente invención es proporcionar un nuevo copolímero de etileno- α -olefina excelente en cuanto a propiedades de reticulación. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un producto moldeado esponjoso con calidad suficiente y que presente baja densidad relativa y baja deformación permanente por compresión (CS), que sea apropiado para partes de calzado o similares, una composición de copolímero etilénico capaz de producir el producto esponjoso y las partes de calzado formadas por el producto moldeado esponjoso. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de copolímero etilénico que sea apropiada para el revestimiento de un cable eléctrico o similar y que sea excelente en cuanto a equilibrio entre resistencia a la intemperie y resistencia mecánica, y un material de revestimiento para cables eléctricos y una envoltura para cables eléctricos que usa la composición de copolímero etilénico. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un elastómero termoplástico que se usa de forma apropiada como alternativa de caucho vulcanizado y capaz de generar un producto excelente en cuanto a equilibrio entre resistencia mecánica y tenacidad tal como estiramiento hasta rotura o similar.

Medios para resolver los problemas

30 Un copolímero etilénico (A) de la presente invención es un copolímero formado únicamente por un etileno y una α -olefina que presenta de 3 a 20 átomos de carbono, que se caracteriza por satisfacer los siguientes requisitos (a), (b) y (c):

(a) un contenido de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono de 0,06 a 1, medido por espectroscopia de absorción infrarroja,

(b) un $\text{MFR}_{10}/\text{MFR}_{2,16}$ de 8,5 o menos, y

35 (c) una densidad de $0,850$ a $0,910 \text{ g/cm}^3$.

Preferentemente, dicho copolímero etilénico (A) de la presente invención satisface el siguiente requisito (d); (d) el caudal en masa fundida (MFR, ASTM D1238) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg es de 0,01 a 200 g/10 min.

40 La primera composición de copolímero etilénico de la presente invención se caracteriza por contener el copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno- monómero polar (B1) en una proporción de 100 a 20 partes en masa de (A) y de 0 a 80 partes en masa de (B1) (en el presente documento, existe la condición de que el total de (A) y (B1) es de 100 partes en masa).

45 Preferentemente, la primera composición de copolímero etilénico de la presente invención contiene un generador de radicales (C) dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno- monómero polar (B1), y también preferentemente contiene el generador de radicales (C) dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 partes en masa y un agente de formación de espuma (D) dentro del intervalo de 0,1 a 30 partes en masa, basado en el total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1).

50 El producto moldeado esponjoso de la presente invención se caracteriza por que se obtiene mediante formación de espuma por reticulación de la primera composición de copolímero etilénico de la presente invención. Preferentemente, el producto moldeado esponjoso de la presente invención está formado mediante laminado de una

capa formada por uno o más tipos de materias primas escogidas entre el grupo que consiste en poliolefina, poliuretano, caucho, cuero y cuero artificial y un producto moldeado esponjoso obtenido mediante formación de espuma por reticulación de la primera composición de copolímero etilénico de la presente invención.

5 Preferentemente, el producto moldeado esponjoso de la presente invención es para partes de calzado, y más preferentemente las partes de calzado son medias suelas, suelas internas o suelas.

El procedimiento para generar el producto moldeado esponjoso de la presente invención se caracteriza mediante formación de espuma por reticulación de la primera composición de copolímero etilénico de la presente invención.

10 Además, el procedimiento para genera el producto moldeado esponjoso de la presente invención se caracteriza por incluir una etapa de formación de espuma por reticulación de la primera composición de copolímero etilénico de la presente invención y una etapa de moldeado por compresión del producto esponjoso resultante.

15 La segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención se caracteriza por contener el copolímero etilénico (A) y el copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que presenta de 3 a 20 átomos de carbono (B2) en el que el contenido de la unidad constitutiva derivada de etileno es de 50 a 85 % en moles y el contenido de la unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado es de 0,01 a 30 % en moles (en el presente documento, existe la condición de que el contenido de la unida constitutiva derivada de etileno, la unidad constitutiva derivada de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y el contenido de la unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado es de 100 % en moles) en una proporción de 100 a 31 partes en masa de (A) y de 0 a 69 partes en masa de (B2) (en el presente documento existe la condición de que el total de (A) y de (B2) es de 100 partes en masa).

20 Preferentemente, dicha segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención contiene una carga inorgánica dentro del intervalo de 1 a 250 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que presenta de 3 a 20 átomos de carbono (B2).

25 Además, preferentemente la segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención también contiene un generadora de radicales (C) dentro del intervalo de 0,1 a 15 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de copolímero etilénico (A) y de copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que presenta de 3 a 20 átomos de carbono (B2).

Además, la segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención presenta una viscosidad de Mooney (ML₁₊₉) de copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que presenta de 3 a 20 átomos de carbono (B2) a 100 °C dentro del intervalo de 10 a 300.

30 El producto moldeado de la presente invención se caracteriza por que se obtiene a partir de la segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención y preferentemente se obtiene mediante reticulación de la composición de copolímero etilénico.

35 Preferentemente, dicho producto moldeado de la presente invención es un material de revestimiento para cables eléctricos o una envoltura para cables eléctricos. El cable eléctrico de la presente invención se caracteriza por que se proporciona con un material de revestimiento para cables eléctricos y/o una envoltura para cables eléctricos formada a partir de un producto moldeado de la presente invención.

40 El elastómero termoplástico de la presente invención se caracteriza por que se obtiene mediante reticulación dinámica de una mezcla que contiene de 10 a 99 partes en masa de un copolímero etilénico (A) y de 90 a 1 parte en masa de un polímero propilénico cristalino (B3) (con la condición de que el total de (A) y (B3) es de 100 partes en masa).

Efecto de la invención

45 El copolímero etilénico (A) de la presente invención se puede usar de forma apropiada para varios moldeos por reticulación ya que presenta un elevado contenido de grupos vinilo y resulta excelente en cuanto a propiedades de reticulación, y cuando se usa para la formación de espuma por reticulación, se genera un producto esponjoso que presenta una densidad relativa baja y una deformación permanente por compresión baja.

50 La primera composición de copolímero etilénico de la presente invención resulta apropiada para la formación de espuma por reticulación y se puede moldear un producto moldeado esponjoso. Dado que el producto moldeado esponjoso de la presente invención presenta una baja densidad relativa, una excelente resistencia mecánica y una baja deformación permanente por compresión, se puede usar de forma apropiada para varias aplicaciones, y también se usa preferentemente para genera un producto moldeado esponjoso laminado con varias materias primas y se puede usar de forma apropiada especialmente como partes de calzado tales como medias suelas, suelas internas, suelas y similares. Las partes de calzado de la presente invención son ligeras de peso, presentan excelente resistencia mecánica y tienen una deformación permanente por compresión pequeña, y resultan apropiadas para materiales de suelas de calzado deportivo y similares.

Además, dado que la segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención resulta apropiada para el moldeo por reticulación y el producto moldeado resultante resulta excelente en cuanto a propiedades tales como flexibilidad, resistencia térmica, resistencia a la intemperie y similares, se usa para varias aplicaciones como materia prima en lugar de EPDM (caucho de etileno-propileno-dieno) y se puede generar un producto moldeado alternativo al producto EPDM a bajo coste. La segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención se usa de manera apropiada, especialmente, para la aplicación de material de revestimiento para cables eléctricos y envoltura para cables eléctricos. Dado que el cable eléctrico de la presente invención se proporciona con un material de revestimiento para cables eléctricos y/o una envoltura para cables eléctricos que se forman a partir de la segunda composición de copolímero etilénico de la presente invención, resulta excelente en cuanto a flexibilidad, resistencia térmica, resistencia a la intemperie y similares, y se puede producir a un coste menor en comparación con el caso de que se obtenga usando EPDM y similares.

El elastómero termoplástico de la presente invención, que es un elastómero obtenido por medio de reticulación dinámica de una mezcla que contiene el copolímero etilénico (A) de la presente invención y un polímero propilénico cristalino, se puede producir a bajo coste, presenta excelentes propiedades mecánicas y se puede usar para varias aplicaciones como en EPDM.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es una vista esquemática que muestra el intervalo de medición de densidad relativa y cinco puntos de medición de densidad relativa (mostrados por medio de asteriscos) sobre una superficie lisa de una muestra moldeada esponjosa. En el presente documento, el intervalo de medición de densidad relativa está ajustado en un intervalo de 20 mm o más hacia dentro a partir de cada uno de los cuatro lados de la superficie lisa de la muestra moldeada esponjosa.

Mejor forma de llevar a cabo la invención

A continuación, se explica de manera específica la presente invención.

Copolímero etilénico A

El copolímero etilénico (A) de la presente invención es un copolímero formado únicamente por etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y preferentemente es un copolímero formado por etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono. La α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que es un componente de copolimerización, puede ser un solo tipo o de dos o más tipos.

El tipo de α -olefina que constituye el copolímero etilénico (A) resulta evidente a partir del tipo de monómero de copolimerización a la hora de producir el copolímero etilénico (A). No obstante, se puede identificar el tipo de α -olefina en el copolímero etilénico, por ejemplo, midiendo el espectro de RMN-¹³C de la muestra obtenida disolviendo de manera uniforme aproximadamente 200 mg de copolímero etilénico en 1 ml de hexaclorobutadieno en un tubo de muestra con un diámetro de 10 mm bajo condiciones de medición de una temperatura de 120 °C, una frecuencia de 25,05 MHz, una amplitud de espectro de 1500 Hz, un tiempo de repetición de pulso de 4,2 segundos y una anchura de pulso de 45 grados de 6 μ seg. En la presente invención, el contenido de etileno del copolímero etilénico (A) no se encuentra particularmente limitado pero normalmente es de 50 a 95 % en moles de unidades constitutivas totales.

El copolímero etilénico (A) de la presente invención satisface los siguientes requisitos (a), (b) y (c) y preferentemente satisface de forma simultánea los siguientes requisitos (a), (b), (c) y (d).

- (a) el contenido de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono es de 0,06 a 1, medido por medio de espectroscopia infrarroja,
- (b) la proporción de MFR₁₀/MFR_{2,16} es de 8,5 o menos,
- (c) la densidad es de 0,850 a 0,910 g/cm³, y
- (d) el caudal en masa fundida (MFR, ASTM D1238) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg es de 0,01 a 200 g/10 min.

A continuación, se explican más estos requisitos.

(a) Contenido de grupos vinilo

El copolímero etilénico (A) de la presente invención presenta un contenido de grupos vinilo de 0,06 a 1, preferentemente de 0,06 a 0,8, más preferentemente de 0,06 a 0,5 y incluso más preferentemente de 0,06 a 0,2 por cada 1000 átomos de carbono. En la presente invención, se determina el contenido de grupos vinilo en el polímero mediante espectroscopia de absorción infrarroja (procedimiento IR).

En el copolímero etilénico (A), se encuentra presente un grupo de vinilo en la posición terminal del polímero. El copolímero etilénico (A) de la presente invención es excelente en cuanto a propiedades de reticulación ya que

presenta un contenido de grupos vinilo relativamente elevado, es decir, de 0,06 a 1 por cada 1000 átomos de carbono. No obstante, si el copolímero etilénico (A) presenta un contenido de grupos de vinilo de 1 o más por cada 1000 átomos de carbono, la cantidad de grupos vinilo del copolímero se hace excesivamente grande y tiene lugar de forma fácil y excesiva la reticulación o la ruptura de la cadena principal del polímero durante el procesado por moldeo en caliente, se pueden provocar problemas tales como variación de $MFR_{2,16}$, combustión y similares durante el procesado por moldeo.

Además, en la presente memoria descriptiva, típicamente se puede llevar a cabo la cuantificación del grupo vinilo (1) preparando una muestra mixta usando un polietileno que no contiene ni enlaces insaturados de tipo vinilo ni enlaces insaturados de tipo vinilideno y 1,2-polibutadieno (cuyo contenido de grupos vinilo ya se conoce) y preparar una curva de calibración llevando a cabo mediciones de absorción infrarroja, y a continuación (2) llevar a cabo las mediciones de absorción infrarroja para la muestra de medición y (3) calcular. Además, se confirma que el polietileno no contiene ni enlaces insaturados de tipo vinilo ni enlaces insaturados de tipo vinilideno por el hecho de que no se observa banda de absorción en la zona entre 1000 cm^{-1} y 850 cm^{-1} mediante mediciones de absorción infrarroja. De manera específica, la cuantificación del grupo vinilo se llevó a cabo de la siguiente forma usando un espectrofotómetro infrarrojo FT-IR Tipo 350 fabricado por JASCO Corporation.

Usando, como muestras estándar, un polvo de polietileno (HI-ZEX 2200J (Nombre Comercial), fabricado por Primer Polymer Co., Ltd.) que no contiene ni enlace insaturado de tipo vinilo ni enlace insaturado de tipo vinilideno y 1,2-polibutadieno (cuya cantidad de enlace doble ya se conoce, BR830, fabricado por JSR Corporation) como olefina de tipo grupo de vinilo, se pesaron aproximadamente 5 g de cada muestra hasta la cuarta posición decimal y se disolvieron ambas muestras en cloroformo a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$, y posteriormente se evaporó el cloroformo para obtener la muestra mixta. Se preparó una película de medición de absorción infrarroja a partir de la muestra mixta mediante enrollado con calor a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Además, el contenido de grupos vinilo de BR830 fabricado por JSR Corporation es de 93 % en moles (mediante espectroscopia de absorción infrarroja, procedimiento Molello) y usando este valor, se calcula el número de enlaces dobles de tipo vinilo en el 1,2-polibutadieno por cada 1000 átomos de carbono. A continuación, las muestras que presentan números diferentes de enlaces dobles de tipo vinilo (n: contenido de vinilo por cada 1000 átomos de carbono), en las que se modificó la proporción entre polivinilo y olefina de tipo vinilo, se sometieron a una medición de absorción infrarroja de nivel-5 dentro del intervalo de n de 0,05 a 1 para obtener una línea tangente en el punto máximo en las proximidades de $940\text{ a }850\text{ cm}^{-1}$. Se usó la línea tangente común como línea de base y se leyeron la absorbancia D_s en la banda clave (910 cm^{-1}) del grupo de vinilo y el valor de D_o de la línea base. Además, se leyó de forma precisa el espesor L (cm) de cada muestra con un micrómetro y se calculó la absorbancia $D/L = (D_s - D_o)/L$ de cada muestra por unidad de espesor de la banda clave. Posteriormente, se representa gráficamente la relación entre la absorbancia y el número n de enlaces dobles de tipo vinilo para obtener una curva de calibración para la cantidad de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono.

Para la muestra a medir, se preparó una película de medición una película de medición de absorción infrarroja mediante enrollado caliente y se determinó D/L de la misma forma que se ha descrito anteriormente. Se usó la curva de calibración obtenida anteriormente para calcular la cantidad de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono.

(b) $MFR_{10}/MFR_{2,16}$

El copolímero etilénico (A) de la presente invención presenta una proporción de $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ de 8,5 o menos, preferentemente de 8,0 o menos y más preferentemente de 4,0 a 8,0. En el presente documento, MFR_{10} representa un caudal en masa fundida (g/10 min) medido a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo una carga de 10 kg de acuerdo con ASTM D1238, y $MFR_{2,16}$ representa un caudal en masa fundida (g/10 min) medido $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D1238.

La proporción de $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ es un índice del grado de ramificación de la cadena larga del copolímero. Si el copolímero presenta un valor de $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ de 8,5 o menos, se representa que el copolímero tiene menos ramificación de cadena larga.

(c) Densidad

El copolímero etilénico (A) de la presente invención presenta una densidad de $0,850\text{ a }0,910\text{ g/cm}^3$ y preferentemente de $0,855\text{ a }0,910\text{ g/cm}^3$. Además, la densidad del copolímero etilénico (A) de la presente invención es un valor medido a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acuerdo con ASTM D1505.

Si la densidad satisface el intervalo, el copolímero etilénico (A) es excelente en cuanto a equilibrio entre la rigidez y la resistencia al impacto.

(d) MFR

Se escoge de forma apropiada el caudal en masa fundida (MFR, ASTM D1238) a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo una carga de 2,16 kg del copolímero etilénico (A) de la presente invención dependiendo de las aplicaciones y no se encuentra particularmente limitado, pero es preferentemente de 0,01 a 200 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 40 g/10 min, de modo especialmente preferido de 0,1 a 15 g/10 min y del modo más preferido de 0,1 a 10 g/10 min.

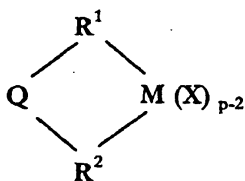
Procedimiento de producción del copolímero etilénico (A)

Catalizador de polimerización de olefina

5 El copolímero etilénico (A) de la presente invención presenta propiedades y su procedimiento de producción no se encuentra particularmente limitado. No obstante, se puede producir el copolímero etilénico (A), por ejemplo, mediante copolimerización de etileno con uno o más tipos escogidos entre α -olefinas que presentan de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas formado por los siguientes componentes de catalizador [A] y [B]:

[A] Compuesto de metaloceno reticulado representado por medio de la fórmula general siguiente [I]:

[Fórmula Química 1]



... [I]

10 (En la fórmula [I], M representa un metal de transición, p representa una valencia de metal de transición, X puede ser igual o diferente unos de otros y cada uno representa un átomo de hidrógeno, átomo de halógeno o radical de hidrocarburo, R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes unos de otros y representan un ligando conjugado de n-electrones coordinado a M, y Q representa un radical divalente que reticula dos ligandos R^1 y R^2 conjugados de n-electrones).

15 [B] Al menos un tipo de compuestos escogidos entre un compuesto oxi de organoaluminio (b-1), un compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el compuesto de metaloceno [A] y un compuesto de organoaluminio (b-3).

20 La copolimerización se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante, polimerización en solución de etileno y uno o más tipos de monómeros escogidos entre α -olefinas en un intervalo de temperatura de 0 a 200 °C en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas bajo la coexistencia de un disolvente.

25 No obstante, el copolímero etilénico (A) de acuerdo con la presente invención se puede producir sin ninguna limitación del procedimiento de producción con tal de que se satisfagan las propiedades, y se puede preparar, por ejemplo, mediante una técnica de mezcla en reactor, mezcla física o similar mediante el uso de un compuesto de metaloceno que tiene una estructura diferente de la fórmula [I], un co-catalizador distinto del componente de catalizador [B] o dos o más tipos bien conocidos de copolímeros etilénicos.

En lo sucesivo, se explicará más el procedimiento para producir el copolímero etilénico (A) en el que se copolimerizan etileno y uno o más tipos escogidos entre α -olefinas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas que contiene los componentes de catalizador [A] y [B].

30 Componente de catalizador [A]

El componente de catalizador [A] es un compuesto de metaloceno reticulado representado por medio de la fórmula [I]. En la fórmula [I], el metal de transición representado por M incluye Zr, Ti, Hf, V, Nb, Ta y Cr, el metal de transición preferido es Zr, Ti o Hf y el metal de transición más preferido es Zr o Hf.

35 En la fórmula general [I], como ligando conjugado de n-electrones representado por medio de R^1 y R^2 , se puede mencionar un ligando que presenta estructura de η -ciclopentadienilo, estructura de η -benceno, estructura de η -cicloheptatrienilo y estructura de η -ciclooctatetraeno, y especialmente se prefiere un ligando que presenta estructura η -ciclopentadienilo. El ligando que presenta estructura η -ciclopentadienilo incluye, por ejemplo, un grupo ciclopentadienilo, un grupo indenilo, un grupo indenilo hidrogenado, un grupo fluorenilo y similar. Estos grupos puede estar sustituidos además con un átomo de halógeno; un grupo de hidrocarburo tal como alquilo, arilo, aralquilo, alcoxi, ariloxi y similar; un grupo sililo que contiene un grupo hidrocarburo tal como un grupo trailquil sililo y similares; una cadena o grupo alquileo cíclico; y otros.

40 En la fórmula general [I], el grupo que reticula R^1 y R^2 representado por Q no se encuentra particularmente limitado con tal de que sea un grupo divalente, e incluye, por ejemplo, un grupo alquileo lineal o ramificado, un grupo cicloalquileo sustituido o no sustituido, un grupo alquilideno, un grupo cicloalquilideno sustituido o no sustituido, un grupo fenileno sustituido o no sustituido, un grupo silileno, un grupo silileno dialquil-sustituido, un grupo germilo, un grupo germilo dialquil-sustituido y similares.

De manera específica, el componente de catalizador [A] se puede ejemplificar por medio de complejos de metalloceno usados en los Ejemplos descritos anteriormente, pero no se limita a estos compuestos.

Preferentemente dicho componente de catalizador [A] se usa como catalizador de polimerización de olefinas junto con un componente de catalizador [B].

5 Componente de catalizador [B]

10 Cuando se usa un componente de catalizador [A] como componente de un catalizador de polimerización de olefinas para producir el copolímero etilénico (A), preferentemente el catalizador de polimerización de olefinas contiene un componente de catalizador [B] formado por al menos un tipo de compuestos que se escoge entre un compuesto oxi de organoaluminio (b-a), un compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el componente de catalizador [A] y un compuesto de organoaluminio (b-3). En el presente documento, preferentemente el componente de catalizador [B] se usa en cualquiera de las siguiente realizaciones [c1] a [c4] desde el punto de vista de actividad de polimerización y de las propiedades del polímero de olefina resultante.

[c1] un compuesto oxi de organoaluminio (b-1) únicamente,

[c2] un compuesto oxi de organoaluminio (b-1) y un compuesto de organoaluminio (b-3),

15 [c3] un compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el componente de catalizador [A] y un compuesto de organoaluminio (b-3), y

[c4] un compuesto oxi de organoaluminio (b-1) y un compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el componente de catalizador [A].

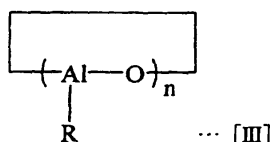
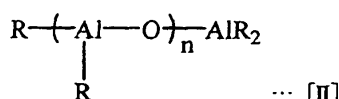
20 No obstante, cuando se usa un compuesto de metalloceno en el que Q es un grupo silileno en la fórmula general [I] como componente de catalizador [A], no se usa un compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el componente de catalizador [A] como componente [B] y únicamente se adoptan [c1] y [c2] en [c1] a [c4] como componente [B] preferido.

En lo sucesivo, se explicará de forma específica cada uno de los componentes capaces de constituir el componente de catalizador [B].

25 Compuesto oxi de organoaluminio (b-1)

Como compuesto oxi de organoaluminio (b-1), se puede usar un aluminoxano bien conocido de forma convencional como tal. De manera específica, se puede mencionar un compuesto representado por medio de las fórmulas generales [II] y/o [III].

[Fórmula Química 2]

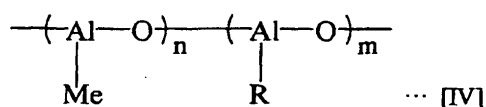


30 Se puede mencionar un compuesto representado por medio de la fórmula general [II] o [III] (en la fórmula [II] o [III], R representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono y n representa un número entero de 2 o más), y se usa un metilaluminoxano en el que R es especialmente un grupo metilo y n es 3 o más y preferentemente 10 o más. (En lo sucesivo, un compuesto de oxi organoaluminio en el que R es un grupo metilo en la fórmula general [II] o [III] puede ser referido como "metilaluminoxano").

35 Además, como compuesto de organoaluminio (b-1), preferentemente también se usa un análogo de metilaluminoxano que se disuelve en un hidrocarburo saturado y se puede mencionar un metilaluminoxano representado por medio de la siguiente fórmula general [IV], por ejemplo

40

[Fórmula Química 3]

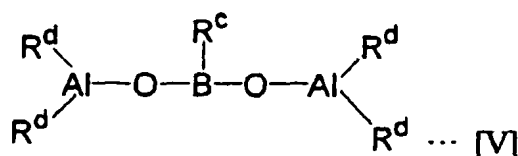


(En la fórmula [IV], R representa un grupo de hidrocarburo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y m y n representan un número entero de 2 ó más).

- 5 El metilaluminoxano representado por medio de la fórmula general [IV] se prepara usando trimetilaluminio y alquilaluminio distintos de trimetilaluminio (por ejemplo, se divulga el procedimiento de producción en el documento de EE.UU. 4960878, EE.UU. 5041584 y similares) y se produce comercialmente con el nombre comercial de MMAQ y TMAO en el que R es un grupo isobutilo, que se prepara usando trimetilaluminio y triisobutilaluminio por parte del fabricante tal como Toso Finechem Corporation y similares (por ejemplo, véase "Toso Research and Technology Report" Vol. 47, 55 (2003)).

Además, como compuesto de oxi organoaluminio (b-1), también se puede usar un compuesto oxi de organoaluminio insoluble en benceno, que se menciona en la publicación de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H02-78687 y también se puede usar un compuesto oxi de organoaluminio que contiene boro representado por medio de la siguiente fórmula general [V]

15 [Fórmula Química 4]



(En la fórmula [V], R^c representa un grupo hidrocarburo que presenta de 1 a 10 átomos de carbono. R^d pueden ser iguales o diferentes y representan un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno o un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono).

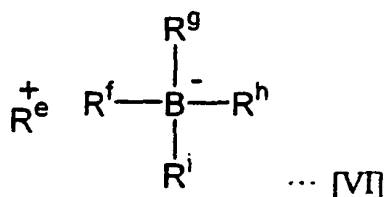
- 20 Además, se puede mezclar alguna cantidad de un compuesto de organoaluminio en el compuesto oxi de organoaluminio (b-1) descrito anteriormente.

Compuesto (b-2) que forma un par iónico por medio de reacción con el componente de catalizador [A]

- Como compuesto (b-2) que forma un par iónico mediante reacción con el componente de catalizador [A] (en lo sucesivo, se puede abreviar como "compuesto iónico" (b-2)), se puede mencionar un ácido de Lewis, un compuesto iónico, un compuesto de borano, un compuesto de carbonato y similar, que se desvelan en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H01-501950, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H01-502036, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H03-179005, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H03-179006, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H03-207703, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. H03-20774, documento de EE.UU. 5321106 y similares. Además, como compuesto iónico (b-2), se puede mencionar un heteropoli compuesto y un isopoli compuesto.

En la presente invención, un compuesto iónico (b-2) que se adopta preferentemente es un compuesto representado por medio de la siguiente fórmula general [VI].

[Fórmula Química 5]



35

En la fórmula [VI], R^{e+} incluye H^+ , un catión carbenio, un catión oxonio, un catión amonio, un catión fosfonio, un catión cicloheptiltrienilo, un catión ferrocenio que tiene un metal de transición y similares. R^f a R^i puede ser iguales o diferentes unos de otros, y son un grupo orgánico preferentemente un grupo arilo.

5 Ejemplos específicos de catión carbenio incluyen un catión carbenio trisustituido tal como un catión trifenilcarbenio, un catión tris(metilfenil)carbenio, un catión tris(dimetilfenil)carbenio y similares; y otros.

Ejemplos específicos de catión de amonio incluyen un catión de trialkilamonio tal como un catión de trimetilamonio, un catión de trietilamonio, un catión tri(n-propil)amonio, un catión triisopropilamonio, un catión tri(n-butil)amonio, un catión triisobutilamonio y similares; un catión N,N-dialquilanilinio tal como un catión N,N-dimetilanilinio, un catión N,N-dietilanilinio, un catión N,N-2,4,6-pentametilanilinio y similares; un catión dialquilamonio tal como un catión diisopropilamonio, un catión dicrohexilamonio y similares; y otros.

Ejemplos específicos de catión de fosfonio incluyen un catión triarilfosfonio tal como un catión de trifenilfosfonio, un catión tris(metilfenil)fosfonio, un catión tris(dimetilfenil)fosfonio y similares; y otros.

Entre los anteriores, R^{e+} es preferentemente un catión carbenio, un catión amonio y similar y de manera especial preferentemente un catión trifenilcarbenio, un catión N,N-dimetilanilinio y un catión N,N-dietilanilinio.

15 Como compuesto iónico (b-2) que es una sal de carbenio, se puede mencionar de manera específica tetrafenilborato de trifenil carbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenil carbenio, tetraquis(3,5-difluorometilfenil)borato de trifenil carbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tris(4-metilfenil) carbenio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tris(3,5-dimetilfenil)carbenio y similares.

20 Como compuesto (b-2) que es una sal de amonio, se puede mencionar una sal de amonio con sustitución trialkilo, una sal de N,N-dialquilanilinio y una sal de dialquilamonio y similares.

Como compuesto iónico (b-2) que es una sal de amonio con sustitución trialkilo, se puede menciona de manera específica, por ejemplo, tetrafenil borato de trietilamonio, tetrafenil borato de tripropilamonio, tetrafenil borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(p-tolil)borato de trimetilamonio, tetraquis (o-tolil)borato de trimetilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trietilamonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de tripropilamonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(4-trifluorometilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(3,5-difluorometilfenil)borato de tri(n-butil)amonio, tetraquis(o-tolil)borato de tri(n-butil)amonio, tetrafenilborato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(p-tolil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(o-tolil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(2,4-dimetilfenil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(3,5-dimetilfenil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(4-fluorofenil)borato de dioctadecil metil amonio, tetraquis(3,5-difluorometilfenil)borato de dioctadecil metil amonio, dioctadecil metil amonio y similares.

35 Como compuesto iónico (b-2) que es una sal de N,N-dialquil anilinio se puede mencionar de forma específica, por ejemplo, tetrafenilborato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(3,5-difluorometilfenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetrafenilborato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetraquis(3,5-difluorometilfenil)borato de N,N-dietilanilinio, tetrafenilborato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-2,4,6-pentametilanilinio y similares.

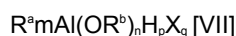
Ejemplos específicos de sales de dialquil amonio incluyen, por ejemplo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de di(1-propil)amonio, tetrafenilborato de dicrohexilamonio y similares.

40 Como otros compuestos iónicos (b-2), se pueden usar sin restricción los compuestos iónicos divulgados por el presente solicitante (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 2004-51676).

Estos compuestos iónicos se pueden usar solos o en forma de mezcla de dos o más de sus tipos.

Compuesto de organoaluminio (b-3)

45 El compuesto de organoaluminio incluye (b-3) incluye, por ejemplo, un compuesto de organoaluminio representado por medio de la siguiente fórmula general [VII], un complejo alquilado de un metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica y aluminio, que viene representado por la siguiente fórmula [VIII] y similares.



(En la fórmula [VII], R^a y R^b pueden ser iguales o diferentes unos de otros y cada uno representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono, X representa un átomo de halógeno, y m, n, p y q son números que satisfacen las condiciones: $0 < m \leq 3$, $0 \leq n < 3$, $0 \leq p < 3$, $0 \leq q < 3$, y $m+n+p+q = 3$).

Como compuesto de organoaluminio representado por medio de la fórmula [VII], se puede mencionar de forma específica tri-n-alkilaluminio tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, tri-n-butilaluminio, trihexilaluminio,

trioctilaluminio y similares; cadena tri-ramificada de alquilaluminio tal como tri-isopropilaluminio, tri-isobutil-aluminio, tri-sec-butilaluminio, tri-terc-butilaluminio, tri-2-metilbutil aluminio, tri-3-metil hexil aluminio, tri-2-etilhexilaluminio y similares; tricicloalquilaluminio tal como tri-ciclohexilaluminio, tri-ciclooctilaluminio y similares; triarilaluminio tal como trifenilaluminio, tritolil aluminio y similares; hidruro de dialquilaluminio tal como hidruro de diisopropilaluminio, hidruro de diisobutilaluminio y similares; alquenilaluminio, tal como isoprenilaluminio, representado por medio de la fórmula general: $(i-C_4H_9)_xAl_y(C_5H_{10})_z$ (en la que x, y y z son números enteros positivos, y z es el número que satisface la condición: $z \leq 2$) y similares; alcóxido de alquilaluminio tal como metóxido de isobutilaluminio, etóxido de isobutilaluminio y similares; alcóxido de dialquilaluminio tal como metóxido de dimetilaluminio, etóxido de dietilaluminio, butóxido de dibutilaluminio y similares; sesquialcóxido de alquilaluminio tal como sesquietóxido de etilaluminio, sesquibutóxido de butilaluminio y similares; alquilaluminio parcialmente etoxilado que presenta composiciones medias representadas por medio de la fórmula general tal como $R^{a_{2,5}}Al(OR^b)_{0,5}$ y similares; arilóxido de alquilaluminio tal como fenóxido de dietilaluminio, (2,6-di-t-butil-4-metilfenóxido) de dietilaluminio y similares; haluro de dialquilaluminio tal como cloruro de dimetilaluminio, cloruro de dietilaluminio, cloruro de dibutilaluminio, bromuro de dietilaluminio, cloruro de diisobutilaluminio y similares; sesquihaluro de alquilaluminio tal como sesquicloruro de etilaluminio, sesquicloruro de butilaluminio, sesquibromuro de etilaluminio y similares; alquilaluminio parcialmente hidrogenado, por ejemplo, dihaluro de alquilaluminio tal como dicloruro de etilaluminio y similares; hidruro de dialquilaluminio tal como hidruro de dietilaluminio, hidruro de dibutilaluminio y similares; otros alquilaluminios parcialmente hidrogenados, por ejemplo, dihidruros de alquilaluminio tales como dihidruro de etilaluminio, dihidruro de propilaluminio y similares; alquilaluminio halogenado y parcialmente alcoxlado tal como etoxicloruro de etilaluminio, butoxicloruro de butilaluminio, etoxibromuro de etilaluminio y similares; y otros.



Un complejo alquilado de metal del Grupo 1 de la Tabla Periódica y aluminio, representado por medio de la fórmula [VIII] (en la fórmula [VIII], M^2 representa Li, Na o K, y Ra representa un grupo hidrocarburo que tiene de 1 a 15 átomos de carbono y preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono). Dicho compuesto se puede ejemplificar por medio de $LiAl(C_2H_5)_4$, $LiAl(C_7H_{15})_4$ y similares.

Además, se puede usar un compuesto similar representado por medio de la fórmula [VIII], por ejemplo, se puede mencionar un compuesto de organoaluminio en el que se unen dos o más compuestos de aluminio por medio de un átomo de nitrógeno. Un ejemplo específico de dicho compuesto incluye $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)$ y similares.

Desde el punto de vista de la fácil disponibilidad, preferentemente se usa un compuesto de organoaluminio (b-3), trimetilaluminio y trisobutil aluminio.

Producción del copolímero etilénico (A)

Se puede producir el copolímero etilénico (A) de la presente invención por medio de copolimerización de etileno con al menos un tipo de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. La polimerización no se encuentra particularmente limitada, pero preferentemente se lleva a cabo realización la polimerización en solución en un intervalo de temperatura de 0 a 200 °C en presencia de un disolvente.

En la polimerización, el procedimiento de uso de cada uno de los componentes y la secuencia de adición se escogen de forma opcional. Por ejemplo, se puede mencionar un procedimiento en el que el componente de catalizador (A) y el componente de catalizador (B) se añaden al reactor de polimerización siguiendo un orden arbitrario.

En el procedimiento, se pueden poner en contacto dos o más de los respectivos componentes de catalizador por adelantado.

Cuando se produce el copolímero etilénico (A) de la presente invención mediante copolimerización de etileno y al menos un tipo de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono usando el catalizador de polimerización de olefinas que se ha mencionada anteriormente, el componente de catalizador [A] se usa normalmente en una cantidad dentro del intervalo de 10^{-9} a 10^{-1} moles, preferentemente de 10^{-8} a 10^{-2} moles por litro de volumen de reacción.

El componente (b-1) se usa en una cantidad de manera que la proporción molar [(b-1)/M] del componente (b-1) con respecto a todos los átomos de metal de transición (M) en el componente (A) es normalmente de 1 a 10000 y preferentemente de 10 a 5000. El componente (b-2) se usa en una cantidad tal que la proporción molar [(b-2)/M] del componente (b-2) con respecto a todos los átomos de metales de transición (M) en el componente (A) es normalmente de 0,5 a 50 y preferentemente de 1 a 20. El componente (b-3) se usa normalmente en una cantidad dentro del intervalo de 0 a 5 mmol y preferentemente de aproximadamente 0 a 2 mmoles por litro de volumen de polimerización.

En el presente documento, se puede escoger de forma apropiada la proporción molar de alimentación de etileno con

respecto a α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono dependiendo de las propiedades del copolímero etilénico deseado (A) y no se encuentra particularmente limitada, pero normalmente es de 10:90 a 99,9:0,1, preferentemente de 30:70 a 99,9:0,1 y más preferentemente de 50:50 a 95,0:5,0.

5 Como α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, se puede mencionar una α -olefina lineal o ramificada, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares. Entre estas α -olefinas, de manera especial preferentemente se usan 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. En la presente invención, entre estas α -olefinas, se usa más preferentemente una α -olefina que tiene de 3 a 10 átomos de carbono.

10 De manera general, la "polimerización en solución", que se emplea preferentemente para la producción del copolímero etilénico (A), se refiere a un procedimiento para llevar a cabo la polimerización en un estado en el que el polímero se disuelve en un disolvente de hidrocarburo que es inerte frente a la reacción de copolimerización. En la polimerización en solución de acuerdo con la presente invención, normalmente la temperatura de polimerización es de 0 a 200 °C, preferentemente de 20 a 190 °C y más preferentemente de 40 a 180 °C.

15 En la polimerización en solución de acuerdo con la presente invención, cuando la temperatura de polimerización es menor que 0 °C, dado que la actividad de polimerización se reduce de forma extrema, no resulta práctico desde el punto de vista de la productividad y además puede disminuir el contenido de grupos vinilo del copolímero etilénico (A). Además, en el intervalo de temperatura de polimerización de 0 °C o mayor, a medida que la temperatura se hace mayor, la viscosidad de la solución disminuye durante la polimerización y la retirada del calor de polimerización se hace más fácil y además aumenta el contenido de grupos vinilo del copolímero etilénico (A). No obstante, si la temperatura de polimerización supera 200 °C, la actividad de polimerización se reduce de forma extrema. Normalmente, la presión de polimerización es de presión normal a una presión de manómetro de 10 MPa, preferentemente de presión normal a una presión de manómetro de 8 MPa, y se puede llevar a cabo la reacción de polimerización según cualquier procedimiento discontinuo, semi-continuo o continuo. El tiempo de reacción (cuando la copolimerización se lleva a cabo en un procedimiento continuo, tiempo de retención medio) varía dependiendo de las condiciones tales como concentración del catalizador, temperatura de polimerización y similares y se puede escoger de forma apropiada, pero normalmente es de un minuto a 3 horas y preferentemente de 10 minutos a 2,5 horas. Además, la polimerización se puede llevar a cabo en dos o más etapas que presentan condiciones de reacción diferentes. Se puede controlar el peso molecular del copolímero etilénico resultante (A) modificando la concentración de hidrógeno o la temperatura de polimerización en el sistema de polimerización, y además por medio de la cantidad de componente de catalizador (B) a usar. Cuando se añade hidrógeno al sistema de polimerización, de manera apropiada, la cantidad es de aproximadamente 0,001 a 5000 NL por cada 1 kg de copolímero etilénico a producir. Además, el contenido en grupos de vinilo del copolímero etilénico resultante (A) se puede aumentar incrementando la temperatura de polimerización y reduciendo de manera significativa la cantidad de adición de hidrógeno. Además, la proporción de $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ del copolímero etilénico resultante (A) se convierte en un índice que muestra que cuanto menor es el radio, menor es la estructura de cadena ramificada larga. No obstante, en el caso de la polimerización por coordinación que se muestra en los Ejemplos descritos posteriormente, se considera que la estructura ramificada de cadena larga del copolímero etilénico (A) se genera mediante re inserción de la cadena molecular (macromonómero) que tiene un grupo vinilo terminal generado por medio de reacción de deshidrogenación- β . Por este motivo, se puede controlar el valor de $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ del copolímero etilénico (A) aumentando o reduciendo la proporción de concentración de macromonómero con respecto a concentración de etileno ($[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$) en la solución. En general, si la proporción $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ es elevada, aumenta la cantidad de ramificación de cadena larga en el polímero etilénico, y si la proporción de $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ es baja, disminuye la cantidad de ramificación de cadena larga en el polímero etilénico. Como técnica para aumentar o disminuir la proporción de $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ en la solución, se mencionan los siguientes procedimientos [1] a [4].

[1] Temperatura de polimerización

Cuanto menor es la temperatura de polimerización, menos reacción de deshidrogenación- β tiene lugar. Por este motivo, si disminuye la temperatura de polimerización, la proporción de $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ se hace pequeña y disminuye la cantidad de ramificación de cadena larga en el copolímero etilénico.

50 [2] Concentración de polimerización

Si disminuye la concentración de polímero, también disminuye de forma relativa la concentración de macromonómero y la proporción $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ se hace pequeña, y disminuye la cantidad de ramificación de cadena larga del copolímero etilénico.

[3] Tasa de conversión de etileno

55 Si disminuye la tasa de conversión de etileno, aumenta la concentración de etileno en la solución y la proporción de $[\text{macromonómero}]/[\text{etileno}]$ se hace pequeña, y disminuye la cantidad de ramificación de cadena larga en el copolímero etilénico.

[4] Especies de disolvente

Si se usa un disolvente de alto punto de ebullición como disolvente de polimerización, aumenta la concentración de etileno en la solución y la proporción [macromonómero]/[etileno] se hace pequeña y disminuye la cantidad de ramificación de cadena larga en el copolímero etilénico.

5 Además, la proporción de [macromonómero]/[etileno] puede aumentar o disminuir y la cantidad de ramificación de cadena larga en el polímero etilénico se puede modificar controlando la reacción de transferencia de cadena hasta A1 excepto para controlar la reacción de deshidrogenación-β.

10 Normalmente, el disolvente usado en la polimerización en solución es un disolvente de hidrocarburo inerte y preferentemente un disolvente de hidrocarburo saturado que tiene un punto de ebullición de 50 a 200 °C a presión normal. Ejemplos específicos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos tales como pentano, hexano, heptano, octano, decano, dodecano, queroseno y similares; y un hidrocarburo alicíclico tal como ciclopentano, ciclohexano, metilciclopentano y similares. En la categoría de los "disolventes de hidrocarburo inerte" que se refieren a la polimerización en solución a temperatura elevada de la presente invención, también se incluyen hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y similares y un hidrocarburo halogenado tal como cloruro de etileno, clorobenceno, diclorometano y similares, y el uso de los mismos no se encuentra limitado. Como se ha descrito anteriormente, en la polimerización en solución a temperatura elevada de la presente invención, de manera general se ha usado convencionalmente un compuesto oxi de organoaluminio del hidrocarburo aromático de tipo soluble, así como también se puede usar un metil aluminóxano modificado tal como MMAO que se disuelve en un hidrocarburo alifático o hidrocarburo alicíclico. Como resultado de ello, si se usa el hidrocarburo alifático y alicíclico como disolvente para la polimerización en solución, se vuelve capaz de eliminar casi completamente la probabilidad de que el hidrocarburo aromático se mezcle en el sistema de polimerización o en el polímero de etileno resultante. Es decir, el procedimiento de polimerización en solución a temperatura elevada de acuerdo con la presente invención presenta características capaces de reducir el peligro ambiental y de minimizar el impacto sobre la salud humana.

25 Con el fin de evitar la variación de las propiedades físicas, si se desea, preferentemente el copolímero etilénico obtenido mediante la reacción de polimerización y los otros componentes añadidos se funden, se amasan y se someten a granulado por medio de un procedimiento arbitrario.

Modificación de injerto

El copolímero etilénico (A) de la presente invención se puede usar tras modificar con injerto parte o la totalidad del mismo con un monómero polar.

30 El monómero polar incluye un compuesto insaturado etilénico que contiene grupos hidroxilo, un compuesto insaturado etilénico que contiene grupos amino, un compuesto insaturado etilénico que contiene grupos epoxi, un compuesto aromático de vinilo, un ácido carboxílico insaturado o uno de sus derivados, un compuesto de éster vinílico, cloruro de vinilo, un compuesto de carbodiimida y similares.

35 Como monómero polar, un ácido carboxílico insaturado o su derivado es especialmente preferido. Como ácido carboxílico o su derivado, se puede mencionar un compuesto insaturado que tiene uno o más grupos carboxílicos, un éster de un compuesto que tiene un grupo de ácido carboxílico y un alcohol alquílico, un compuesto insaturado que tiene uno o más grupos de ácido carboxílico anhídrido y similares. El grupo insaturado incluye un grupo de vinilo, un grupo vinilideno, un grupo de hidrocarburo cíclico insaturado y similares.

40 El compuesto específico incluye, por ejemplo, un ácido carboxílico insaturado tal como ácido acrílico, ácido maléico, ácido fumárico, ácido tetrahidrofáltico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, ácido nájico (nombre comercial) (ácido endo-cis-biciclo[2,2,1]hept-5-en-2,3-dicarboxílico) y similares, o uno de sus derivados, por ejemplo, haluro de ácido, amida, imida, anhídrido, éster y similares. Ejemplos específicos del derivado incluyen, por ejemplo, cloruro de malenilo, maleimida, ácido maleico anhídrido, ácido citracónico anhídrido, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de glucidilo y similares.

45 Estos ácidos carboxílicos insaturados y/o sus derivados se pueden usar solos o en combinación con dos o más tipos. Entre éstos, un ácido dicarboxílico insaturado o su anhídrido ácido resulta apropiado y de forma especial preferentemente se usa ácido maléico, ácido isocrotónico, ácido nájico o un anhídrido ácido de los mismos.

50 La modificación se consigue por medio de polimerización de injerto de un monómero polar en un producto objeto de modificación. En la polimerización por injerto de dicho monómero polar en el producto objeto de modificación, se usa el monómero polar en una cantidad normalmente de 1 a 100 partes en peso y preferentemente de 5 a 80 partes en peso, basado en 100 partes en peso del producto objeto de modificación. Normalmente, la polimerización por injerto se lleva a cabo en presencia de un generador de radicales.

Como generador de radicales, por ejemplo, se usan los mismos generadores de radicales que se mencionan en el generador de radicales (c) descrito posteriormente.

55 El generador de radicales se usa después de mezclar directamente con el producto objeto de modificación y con el monómero polar, pero se puede usar disolviendo una pequeña cantidad de disolvente orgánico. Este disolvente orgánico no se encuentra particularmente limitado para su uso, con la condición de que el disolvente orgánico sea

capaz de disolver el generador de radicales.

Además, en la polimerización por injerto del monómero polar en el producto objeto de modificación, se puede usar una sustancia de reducción. Si se usa una sustancia de reducción, se puede aumentar la cantidad del monómero polar objeto de injerto.

- 5 La modificación por injerto del producto a modificar con un monómero polar se puede llevar a cabo por medio de un procedimiento convencionalmente bien conocido.

La cantidad modificada (la cantidad del monómero polar a injertar) del producto modificado obtenido de este modo se encuentra normalmente dentro del intervalo de 0,1 a 50 % en peso, preferentemente de 0,2 a 30 % en peso y más preferentemente de 0,2 a 10 % en peso, basado en 100 % en peso del producto modificado.

- 10 Cuando se usa el copolímero etilénico (A) de la presente invención después de modificar con injerto parte o la totalidad del mismo con un monómero polar, el copolímero resultante presenta excelente adhesividad a otras resinas y excelente compatibilidad y se puede mejorar la capacidad de humectación sobre la superficie del producto moldeado resultante.

- 15 Además, si el contenido del monómero polar, por ejemplo, un ácido carboxílico insaturado y/o su derivado, se encuentra dentro del intervalo, cuando se usa el copolímero etilénico (A) de la presente invención después de la modificación con injerto de parte o de la totalidad del mismo, el copolímero resultante presenta una elevada resistencia adhesiva frente a la resina que contienen grupos polares (por ejemplo, poliéster, poli(alcohol vinílico), copolímero de etileno-alcohol vinílico, poliamida, PMMA, policarbonato y similares).

- 20 Además, se pueden mezclar otros polímeros, por ejemplo, un resina termoplástica, un elastómero o similares con el copolímero etilénico (A) modificado con injerto obtenido por medio de modificación con injerto de parte o de la totalidad del copolímero etilénico (A) de la presente invención, con la condición de que el producto modificado no se vea perjudicado. Se pueden mezclar bien en la etapa de modificación de injerto o bien después de la modificación.

El copolímero etilénico (A) de la presente invención se moldea mediante varios procedimientos y se usa para varias aplicaciones.

- 25 <Composición (1) de copolímero etilénico>

La primera composición de copolímero etilénico (composición (1) de copolímero etilénico) de la presente invención contiene el copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno-monómero polar (B1) cuando es necesario.

Copolímero etilénico (A)

- 30 Como copolímero etilénico (A), se puede de forma apropiada cualquiera de los copolímeros etilénicos (A) de la presente invención.

- 35 Como copolímero etilénico (A) que constituye la composición de copolímero etilénico (1), entre otros, resulta deseable usar un copolímero etilénico (A) que tiene la densidad del requisito (c) de preferentemente 0,857 a 0,910 g/cm³ y del modo más preferido de 0,860 a 0,905 g/cm³. Además, normalmente, resulta deseable que el copolímero etilénico (A) presente un contenido de etileno en unidades constitutivas totales de 50 a 95 % en moles, preferentemente de 60 a 95 % en moles, más preferentemente de 75 a 95 % en moles e incluso más preferentemente de 80 a 95 % en moles. Además resulta deseable que el copolímero etilénico (A) presente una distribución molecular (Mw/Mn) de preferentemente 1,5 a 3,5, valores medidos según un procedimiento de GPC. Todavía, resulta deseable que el copolímero etilénico (A) presente un valor de MFR del requisito (d) de preferentemente 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 40 g/10 min, incluso más preferentemente de 0,1 a 25 g/10 min y de manera especial preferentemente de 0,1 a 10 g/10 min.

Copolímeros de etileno-monómero polar (B1)

- 45 Como monómero polar del copolímero de etileno-monómero polar (B1 que constituye la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención, se puede mencionar un ácido carboxílico insaturado y su sal, éster y amida, éster vinílico, monóxido de carbono y similar. De manera más específica, se puede ejemplificar por uno o dos o más tipos de ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido fumárico, ácido itacónico, maleato de monometilo, maleato de monoetilo, anhídrido maleico, anhídrido itacónico y similares; sales de estos ácidos carboxílicos insaturados, es decir, una sal de metal monovalente tal como litio, sodio, potasio y similar o una sal de metal polivalente tal como magnesio, calcio, cinc y similar; ésteres de ácido carboxílico insaturado tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de isopropilo, acrilato de isobutilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isoctilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de isobutilo, maleato de dimetilo y similares; ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo y propionato de vinilo; monóxido de carbono; dióxido de azufre; y otros.

Como copolímero de etileno-monómero polar (B1), se puede mencionar de forma específica un copolímero de etileno-ácido carboxílico insaturado tal como copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico; ionómero cuya parte o totalidad del grupo carboxilo del copolímero de etileno-ácido carboxílico

insaturado se neutraliza por parte de un metal; copolímero de etileno-éster de ácido carboxílico insaturado tal como copolímero de etileno-acrilato de metilo, copolímero de etileno-acrilato de etilo, copolímero de etileno-metacrilato de metilo, copolímero de etileno-acrilato de isobutilo y copolímero de etileno-éster de ácido carboxílico insaturado-ácido carboxílico insaturado tal como copolímero de etileno-acrilato de isobutilo-ácido metacrílico y copolímero de etileno-acrilato de n-butilo-ácido metacrílico e ionómero cuya parte o la totalidad del grupo carboxilo es neutralizado por un metal; copolímero de etileno-éster de vinilo tal como copolímero de etileno-acetato de vinilo, y similar.

Entre estos, se prefieren especialmente un copolímero de etileno y monómero polar escogido entre un ácido carboxílico insaturado y su sal y éster y acetato de vinilo. Especialmente se prefiere un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico o su ionómero, un copolímero de etileno-ácido (met)acrílico-éster de (met)acrilato o su ionómero, o se prefiere un copolímero de etileno-acetato de vinilo, y del modo más preferido se prefiere un copolímero de etileno-acetato de vinilo.

Como copolímero de etileno-monómero polar (B1), se prefiere un copolímero que presenta un contenido en monómero polar normalmente de 1 a 50 % en masa y de manera especial preferentemente de 5 a 45 % en masa, aunque el contenido varía dependiendo de los tipos de monómero polar. A la vista de la aptitud de procesado en molde, resistencia mecánica y similar, es preferible usar un copolímero de etileno-monómero polar a un caudal en masa fundida de 0,05 a 500 g/10 min y especialmente de 0,1 a 100 g/10 min medido a 190 °C bajo una carga de 2160 g. Los copolímeros de etileno con ácidos carboxílicos insaturados, ésteres de ácido carboxílico insaturado, ésteres de vinilo o similar se obtienen mediante copolimerización de radicales en condiciones de temperatura elevada y presión elevada. Además, los copolímeros (ionómeros) de etileno con las sales de metal de ácidos carboxílicos insaturados se obtienen haciendo reaccionar copolímeros de etileno-ácido carboxílico insaturado con los correspondientes compuestos de metal.

Cuando el copolímero de etileno-monómero polar (B1) de acuerdo con la presente invención es un copolímero de etileno-acetato de vinilo, el contenido de acetato de vinilo en el copolímero de etileno-acetato de vinilo es normalmente de 10 a 30 % en masa, preferentemente de 15 a 30 % en masa y más preferentemente de 15 a 25 % en masa. Además, este copolímero de etileno-acetato de vinilo presenta normalmente un caudal en masa fundida (MFR; ASTM D1238, 190 °C, carga de 2,16 kg) de 0,1 a 50 g/10 min, preferentemente de 0,5 a 20 g/10 min y más preferentemente de 0,5 a 5 g/10 min.

La composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención contiene el copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno-monómero polar (B1) en una proporción de 100 a 20 partes en masa de (A) y de 0 a 80 partes en masa de (B-1), y una realización preferida es que la composición de copolímero etilénico (1) contenga 100 partes en masa de (A) y ninguna de (B1). Además, cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene (B1), contiene el copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno-monómero polar (B1) en una proporción de 99 a 20 partes en masa de (A) y de 1 a 80 partes en masa de (B1) (en el presente documento, se establece la condición de que el total de (A) y (B1) es de 100 partes en peso). Es decir, en la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención, una realización preferida es que la proporción en masa ((A)/(B1)) de copolímero etilénico (A) con respecto a copolímero de etileno-monómero polar (B1) es de 100:0 a 20:80 y preferentemente de 100:0. Cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene (B1), la proporción en masa ((A)/(B1)) se encuentra dentro de preferentemente 99:1 a 20:80 y más preferentemente de 99:1 a 40:60.

La composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención contiene, como componente de polímero, el copolímero etilénico (A) y el copolímero de etileno-monómero polar (B1) si fuese necesario, pero puede contener otros componentes de polímero si fuese necesario. Los otros componentes de polímero no se encuentran particularmente limitados pero incluyen, por ejemplo, un copolímero de etileno- α -olefina-poliene no conjugado y similares. Cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene un polímero distinto del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1), resulta deseable que normalmente el contenido sea de 30 partes en masa o menos y preferentemente de aproximadamente 1 a 10 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de (A) y (B1).

Generador de radicales (C)

Preferentemente, la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención contiene un generador de radicales (C) que funciona como agente de reticulación.

Cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene el generador de radicales (C), se desea que el contenido se encuentre dentro del intervalo de preferentemente 0,1 a 2,0 partes en masa, más preferentemente de 0,1 a 1,5 partes en masa, incluso más preferentemente de 0,2 a 1,0 partes en masa y de manera especialmente preferible de 0,2 a 0,7 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1). Si se usa, la composición de copolímero etilénico (1) que contiene un generador de radicales en la cantidad, se genera un producto moldeado o moldeado esponjoso que tiene una estructura de reticulación moderada.

Como generador de radicales (C), se usa preferentemente un peróxido orgánico, y de manera específica incluye un peróxido orgánico tal como peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano, 2,4-

dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano-3, 1,3-bis-(t-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1,-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo, perbenzoato de t-butilo, carbonato de t-butilperoxiisopropilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de t-butilcumilo y similares. Entre estos, se prefiere peróxido de dicumilo.

Cuando la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención contiene el generador de radicales (C), preferentemente contiene también un agente de reticulación auxiliar si resulta necesario, junto con el generador de radicales (C). El agente de reticulación auxiliar incluye, por ejemplo, un agente de reticulación auxiliar de peroxi tal como azufre, p-quinonadioxima, p,p'-dibenzoilquinonaoxima, N-metil-N-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina, trimetilolpropano-N,N'-m-fenilen dimaleimida; o divinilbenceno, cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC).

Además, se puede mencionar un monómero de metacrilato multifuncional tal como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano, metacrilato de alilo y similares; un monómero de vinilo multifuncional tal como butirato de vinilo, estearato de vinilo y similares. Entre estos, se prefiere cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC).

En la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención, se desea el uso de dicho agente de reticulación auxiliar en una cantidad tal que la proporción en masa [agente de reticulación auxiliar/generador de radicales (C) del agente de reticulación auxiliar con respecto al generador de radicales (C) sea de 1:30 a 5:1, preferentemente de 1:20 a 3:1, más preferentemente de 1:15 a 2:1 y de manera especialmente preferida de 1:10 a 1:1.

Agente de formación de espuma (D)

Preferentemente, la composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención contiene un agente de formación de espuma (D).

Cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene un agente de formación de espuma (D), el contenido varía dependiendo de los tipos del agente de formación de espuma (D), pero se desea que se encuentre dentro del intervalo de 0,1 a 30 partes en masa, preferentemente de 0,1 a 25 partes en masa y más preferentemente de 0,5 a 20 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1).

En la presente invención, como agente de formación de espuma (D), se puede usar cualquier agente de formación de espuma y agente físico de formación de espuma.

De manera específica, el agente químico de formación de espuma incluye un compuesto azo tal como azodicarbonamida (ADCA), 1,1'-azobis(1-acetoxi-1-feniletano), dimetil-2,2'-azobisbutilato, dimetil-2,2'-azobisisobutilato, 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo), 2,2'-azobis[N-(2-carboxietil)-2-metil-propionamida] y similares;

un compuesto nitroso tal como N,N'-dinitrosopentameten tetramina (DPT) y similares; un derivado de hidrazina tal como 4,4'-oxibis(benceno-sulfonilhidrazida), difenilsulfona-3,3'-disulfonilhidrazida y similares;

un compuesto de semicarbazida tal como p-toluensulfonil semicarbazida y similares;

un agente orgánico de formación de espuma que se descompone térmicamente tal como trihidrazinotriazina y similares;

una sal de bicarbonato tal como hidrogeno carbonato de sodio, hidrogeno carbonato de amonio y similares; una sal de carbonato tal como carbonato de sodio, carbonato de amonio y similares;

una sal de nitrito tal como nitrito de amonio y similares; y un agente inorgánico de formación de espuma que se descompone térmicamente tal como un compuesto de hidrógeno y similares. Entre estos, se prefieren particularmente azodicarbonamida (ADCA) e hidrogeno carbonato de sodio.

Como agente físico de formación de espuma, que es un agente de formación de espuma que no necesariamente va acompañado de reacciones químicas tras la formación de espuma, se puede mencionar, por ejemplo, agentes orgánicos de formación de espuma físicos que incluyen varios tipos de hidrocarburos alifáticos tales como metanol, etanol, propano, butano, pentano, hexano y similares; varios tipos de hidrocarburos clorados tales como dicloroetano, diclorometano, tetracloruro de carbono y similares; varios tipos de fluoroclorohidrocarburos tales como clorofluorocarbono y similares; también, agentes inorgánicos de formación de espuma físicos tales como aire, dióxido de carbono, nitrógeno, argón, agua y similares; y otros. Entre estos, dióxido de carbono, nitrógeno y argón son los más excelentes porque no requieren su conversión en vapor, no resultan caros y no son susceptibles de provocar contaminación ambiental ni ignición.

Si se usa el agente de formación de espuma físico como agente de formación de espuma (D) en la presente

invención, no deja residuo de descomposición y de este modo se evita la contaminación del molde durante el procedimiento de formación de espuma de reticulación de la composición. Además, debido a que el agente de formación de espuma físico no se encuentra en forma de polvo, resulta excelente en cuanto a aptitud de amasado. Además, si se usa el agente de formación de espuma físico, se puede evitar la generación de un olor anormal del producto esponjoso resultante (por ejemplo, olor a amoníaco generado tras la descomposición de ADCA).

Además, en la presente invención, se puede usar un agente de formación de espuma químico como agente de formación de espuma (D) con la condición de que no provoque efecto adverso tal como olor, contaminación del molde y similares. Se pueden usar los agentes de formación de espuma químicos solos o en combinación con dos o más tipos, o en combinación con un agente de formación de espuma físico y un agente de formación de espuma químico.

Como procedimiento de almacenamiento del agente de formación de espuma físico, en el caso de producción a pequeña escala, se puede usar dióxido de carbono, nitrógeno y similares en un estado en el que se almacenen en una botella de acero y se suministren a una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por extrusión y similares, a través de una válvula de reducción de presión, o se pueden presurizar por medio de una bomba y similar con el fin de proceder al suministro a una máquina de moldeo por inyección, máquina de moldeo por extrusión y similar.

Además, en el caso de una instalación que genera un producto esponjoso a gran escala, se almacenan dióxido de carbono licuado, nitrógeno licuado y similares en un tanque de almacenamiento, se vaporizan haciendo pasar a través de un intercambiador de calor y se suministran a una máquina de moldeo por inyección, una máquina de moldeo por extrusión y similares, a través de una tubería y una válvula de reducción de presión.

Además, en el caso de que el agente de formación de espuma físico se encuentre en estado líquido, preferentemente la presión de almacenamiento se encuentre dentro del intervalo de 0,13 a 100 MPa.

Cuando se usa un agente de formación de espuma químico como agente de formación de espuma (D), normalmente el agente de formación de espuma químico se usa en una proporción de 2 a 30 partes en masa, preferentemente de 3 a 20 partes en masa y más preferentemente de 5 a 15 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1). No obstante, se puede incrementar o disminuir de forma apropiada la cantidad de adición del agente de formación de espuma químico por medio de la proporción de expansión pretendida ya que el volumen de gas generado varía dependiendo de los tipos y calidades del agente de formación de espuma que se usa.

Además, cuando se usa un agente de formación de espuma físico como agente de formación de espuma (D), la cantidad de adición del agente de formación de espuma físico se determinada aproximadamente dependiendo de las proporciones deseadas de expansión, pero normalmente se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 15 partes en masa y preferentemente de 0,5 a 100 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero etileno-monómero polar (B1).

La composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención puede contener un agente auxiliar de formación de espuma si fuese necesario, junto con el agente de formación de espuma (D). El agente auxiliar de formación de espuma presenta funciones de rebajar la temperatura de descomposición del agente de formación de espuma (D), acelerar la descomposición, formar burbujas uniformes, y similares. Dicho agente auxiliar de formación de espuma incluye óxido de cinc (ZnO); estearato de cinc; un ácido orgánico tal como ácido salicílico, ácido ftálico, ácido esteárico, ácido oxálico y similares; urea o sus derivados; y otros.

Componente opcional

La composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención puede contener varios tipos de aditivos tales como una carga, un estabilizador térmico, un estabilizador frente a la intemperie, un retardador de llama, un absorbente de ácido clorhídrico, un pigmento y similares, si fuese necesario. Los distintos tipos de aditivos incluyen los que se conocen bien como aditivos capaces de ser añadidos a una resina olefinica.

La composición de copolímero etilénico (1) de la presente invención se puede usar de forma apropiada para varias aplicaciones, especialmente para la aplicación del procedimiento de moldeo de formación de espuma.

<Generación de un producto moldeado esponjoso>

Se puede generar el producto moldeado esponjoso de la presente invención sometiendo la composición de copolímero etilénico (1) a moldeo de formación de espuma, y preferentemente, se puede producir sometiendo la composición de copolímero etilénico (1) que contiene el generador de radicales (C) y el agente de formación de espuma (D) a moldeo de formación de espuma de reticulación.

La composición de copolímero etilénico (1) usada para generar el producto moldeado esponjoso se encuentra en estado no reticulado y no esponjoso y puede estar en masa fundida o puede ser una pella o lámina que se enfría y se solidifica.

- 5 Cuando se genera el producto moldeado esponjoso usando una pella de composición de copolímero etilénico (1), la pella se prepara usando un granulador por medio de mezcla del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1), así como también de cada uno de los componentes tales como generador de radicales (C), agente de formación de espuma (D), otros aditivos y similares, en la proporción con el uso de un dispositivo de mezcla de Henschel; fundir y plastificar la mezcla con el uso de un dispositivo de amasado tal como un dispositivo de mezcla de Banbury, un rodillo, un dispositivo de extrusión y similares a una temperatura en la que no se produzca la descomposición del generador de radicales (C) y/o del agente de formación de espuma (D); y mezclar de forma homogénea y dispersar la mezcla resultante.
- 10 Como procedimiento para la generación del producto moldeado esponjoso mediante formación de espuma de reticulación, se puede mencionar, por ejemplo, la reticulación mediante tratamiento térmico y la reticulación por radiación ionizante. En el caso de la reticulación por medio de tratamiento térmico, preferentemente la composición de copolímero etilénico (1) contiene el generador de radicales (C) y el agente auxiliar de reticulación. Además, en el caso de la reticulación por radiación ionizante, preferentemente la composición de copolímero etilénico (1) contiene el agente auxiliar de reticulación.
- 15 El producto moldeado esponjoso de la presente invención puede contener varios tipos de aditivos tales como una carga, un estabilizador térmico, un estabilizador frente a la intemperie, un retardador de llama, un absorbente de ácido clorhídrico, un pigmento y similares, si fuese necesario, con la condición de que no se vean perjudicados los objetos de la presente invención. Estos aditivos pueden estar presentes en la composición de copolímero etilénico (1) por adelantado, y se pueden añadir y usar durante la generación del producto moldeado esponjoso.
- 20 Además, cuando se genera el producto moldeado esponjoso usando una lámina de composición de copolímero etilénico (1), la lámina se puede preparar, por ejemplo, alimentando la pella obtenida como se ha mencionado anteriormente en un dispositivo de extrusión o en una máquina de moldeo por calandria. Además, se puede preparar una lámina expansible en estado no esponjoso y no reticulado por medio de un procedimiento en el que cada una de los componentes que constituyen la composición de copolímero etilénico (1) se amasan por medio de un dispositivo de mezcla y similar, y el resto se moldea para dar lugar a una lámina por medio de un rodillo de calandria o se conforma en una lámina por medio de una máquina de moldeo por presión, o mediante un procedimiento en el que la pella se amasa en un dispositivo de extrusión, y posteriormente se la parte resultante se conforma en una lámina haciéndola pasar a través de un troquel-T o de un troquel cíclico.
- 25 El producto moldeado esponjoso de la presente invención puede ser reticulado o no reticulado y la producción no se encuentra particularmente limitada, pero se puede producir, por ejemplo, por medio de los siguientes procedimientos.
- 30 Por ejemplo, cuando el producto moldeado esponjoso se genera usando la lámina expansible, se puede obtener una lámina de composición de copolímero etilénico (1) obtenida como se ha mencionado anteriormente usando una máquina de moldeo por calandria, una máquina de moldeo por presión o un dispositivo de extrusión con troquel-T.
- 35 Preferentemente, la lámina de composición de copolímero etilénico (1) se puede obtener usando una máquina de moldeo por calandria, una máquina de moldeo por presión o un dispositivo de extrusión con troquel-T. Durante el moldeo de la lámina, cuando la composición de copolímero etilénico (1) contiene el generador de radicales (C) y el agente de formación de espuma (D), preferentemente la lámina se moldea a su temperatura de descomposición o menos, y de manera específica, preferentemente la lámina se moldea fijando la condición de que la temperatura a la cual los componentes que constituyen la composición de copolímero etilénico (1) se encuentran en estado fundido, es de 100 a 130 °C, por ejemplo.
- 40 Para ejemplificar un procedimiento para generar un producto principal esponjoso a partir de la lámina obtenida por medio del procedimiento, por ejemplo, la lámina se corta en un volumen de 1,0 a 1,2 veces el volumen del molde, y se coloca en el molde mantenido de 130 a 200 °C. Se genera un producto esponjoso principal (producto esponjoso reticulado o no reticulado) en las condiciones de presión de fijación del molde, por ejemplo, de 30 a 300 kgf/cm² y tiempo de mantenimiento de 10 a 90 minutos. Es decir, se genera el producto moldeado esponjoso (producto esponjoso reticulado o no reticulado) mediante tratamiento térmico. Además, por consiguiente, se puede aumentar o disminuir el tiempo de mantenimiento fuera del intervalo, ya que depende del espesor del molde.
- 45 La forma del molde para el producto esponjoso (reticulado) no se encuentra particularmente limitada, pero normalmente se usa un molde que presenta forma apropiada para generar láminas. Preferentemente, el molde presenta una estructura completamente cerrada de forma que la resina fundida y el gas generado durante la descomposición del agente de formación de espuma no puedan escapar. Además, la forma del molde preferentemente presenta una disminución progresiva sobre la superficie interna desde el punto de vista de aptitud de liberación de la resina.
- 50 Además de los procedimientos, se puede generar el producto moldeado esponjoso de la presente invención por medio de un procedimiento de formación de espuma por extrusión en el que por ejemplo, la composición de copolímero etilénico (1) se somete a extrusión en un dispositivo de extrusión y se somete a formación de espuma de manera simultánea cuando se abre a la atmósfera. Es decir, se puede producir el producto moldeado por medio de tratamiento térmico.
- 55

Además, se puede mencionar un procedimiento (procedimiento de moldeo por inyección) para inyectar la composición de copolímero etilénico (1), preferentemente una composición de copolímero etilénico (1) que contiene el agente de formación de espuma radical (C) y el agente de formación de espuma (D) en el interior de un molde a la temperatura de descomposición o menor del generador de radicales (C) y el agente de formación de espuma (D), y mantener a una temperatura de por ejemplo aproximadamente 130 a 200 °C en el interior del molde y someter a formación de espuma de reticulación la mezcla resultante. Es decir, se puede generar un producto esponjoso por medio de tratamiento térmico.

También es preferible conferir una forma pre-determinada al producto esponjoso principal obtenido por medio del procedimiento de moldeo por compresión. Las condiciones de moldeo por compresión en este momento son tales que la temperatura se encuentra dentro del intervalo de 130 a 200 °C, la presión de fijación se encuentra dentro del intervalo de 30 a 300 kgf/cm², el tiempo de compresión se encuentra dentro de 5 a 60 minutos y la proporción de compresión se encuentra dentro del intervalo de 1,1 a 3,0 y preferentemente de 1,3, a 2.

Además, con el fin de obtener un producto esponjoso reticulado por medio de un procedimiento de reticulación mediante irradiación ionizante, en primer lugar, se amasa en estado fundido la composición de copolímero etilénico (1), preferentemente la composición de copolímero etilénico (1) que contiene un agente de formación orgánico de formación de espuma que se descompone térmicamente, a una temperatura menor que la temperatura de descomposición del agente de formación de espuma (D) y se moldea el producto amasado resultante con forma de lámina para obtener la lámina esponjosa.

A continuación, se irradia la lámina esponjosa resultante con una dosificación predeterminada de radiación ionizante para la reticulación, y a continuación se calienta la lámina esponjosa reticulada resultante a la temperatura de descomposición o mayor del agente orgánico de formación de espuma que se descompone térmicamente para obtener un producto esponjoso reticulado en estado de lámina. Es decir, se puede generar un producto esponjoso por medio de tratamiento térmico.

Como radiación ionizante, se usan rayos- α , rayos- β y rayos- γ , haz de electrones, haz de neutrones, rayos-X o similares. Entre estas, preferentemente se usan los rayos- γ de cobalto-60 y el haz de electrones.

La forma del producto esponjoso incluye, por ejemplo, forma de lámina, forma de placa gruesa, forma de red, forma moldeada y similares.

Se puede generar un producto esponjoso secundario proporcionando una forma predeterminada al producto esponjoso reticulado obtenido como se ha mencionado anteriormente mediante moldeo por compresión. Un ejemplo de las condiciones de moldeo por compresión en este momento es que el tiempo de compresión se encuentre dentro del intervalo de 5 a 60 minutos y que la proporción de compresión se encuentre dentro del intervalo de 1,1 a 3,0.

Entre los procedimientos de producción anteriores, preferentemente se obtiene un producto moldeo esponjoso mediante tratamiento térmico de la composición de copolímero etilénico (1) o preferentemente de una composición de copolímero etilénico (1) que contiene el generador de radicales (C) y el agente de formación de espuma (D).

Además, preferentemente el producto moldeado esponjoso de la presente invención presenta una densidad relativa de 0,03 a 0,30. Además, la deformación permanente por compresión (CS, %) y la densidad relativa (d) del producto moldeado esponjoso de la presente invención no se encuentran particularmente limitados, pero preferentemente satisfacen el requisito, $CS \leq -279 \times (d) + 95$, desde el punto de la aptitud para proporcionar un producto moldeado esponjoso que sea ligero de peso y que presente una deformación permanente por compresión pequeña. Dado que dicho producto moldeado esponjoso presenta una buena relajación por tensión para la compresión y resulta apropiado para aplicaciones que requieren resistencia al corrimiento, preferentemente se usa para productos laminados, calzado o partes de calzado que se desvelan posteriormente. Además, el valor del límite inferior de CS no se encuentra particularmente limitado, sino que por ejemplo, una realización preferida es aquella en la que el valor de CS es 10 % o más y preferentemente 25 % o más.

<Producto laminado y parte de calzado>

Preferentemente, el producto moldeado esponjoso de la presente invención también es un producto laminado en el que el producto moldeado esponjoso se lamina con otras materias primas o los productos moldeados esponjosos de la presente invención se laminan unos con otros. El producto moldeado esponjoso de la presente invención, que es un producto laminado, es preferentemente un producto laminado que tiene una capa formada por el producto moldeado esponjoso (producto esponjoso reticulado o no reticulado) de la presente invención y una capa formada por al menos un material que se escoge entre el grupo formado por poliolefina, poliuretano, caucho, cuero y cuero artificial, que se desvelan anteriormente.

Como otro material constituyente, se puede usar otro producto laminado, preferentemente un tipo de material que se escoge entre el grupo formado por poliolefina, poliuretano, caucho, cuero y cuero artificial, uno bien conocido sin ninguna limitación particular. Dicho producto laminado es especialmente apropiado para partes de calzado.

Las partes de calzado incluyen, por ejemplo, suelas de calzado, medias suelas, suelas internas, sandalias y similares.

Debido a que el calzado y las partes para calzado de acuerdo con la presente invención usan el producto moldeado esponjoso de la presente invención o el producto moldeado esponjoso de la presente invención que es un producto laminado, son de peso ligero y pueden evitar la deformación provocada por un uso prolongado. Por este motivo, el producto moldeado esponjoso de la presente invención que es una parte de calzado resulta especialmente útil para calzados deportivos.

<Composición de copolímero etilénico 2>

La segunda composición de copolímero etilénico (composición de copolímero etilénico (2)) de la presente invención contiene el copolímero etilénico (A) y un copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (B2).

Copolímero etilénico (A)

Como copolímero etilénico (A), se pueden usar de forma apropiada cualesquiera copolímeros etilénicos (A) de la presente invención.

Como copolímero etilénico (A) constitutivo de la composición de copolímero etilénico (2), entre los copolímeros, de manera deseable se usa uno cuya densidad de requisito (c) sea preferentemente de 0,855 a 0,910 g/cm³, más preferentemente de 0,855 a 0,900 g/cm³ e incluso más preferentemente de 0,857 a 0,890 g/cm³. Además, normalmente resulta deseable que el copolímero etilénico (A) presente un contenido de etileno en unidades constitutivas totales de 50 a 95 % en moles, preferentemente de 60 a 95 % en moles, más preferentemente de 75 a 95 % en moles e incluso más preferentemente de 80 a 95 % en moles. Además, preferentemente resulta deseable que el copolímero etilénico (A) presente una distribución molecular (Mw/Mn) de 1,5 a 3,5 y más preferentemente de 1,5 a 3,0 según los valores medidos por medio de un procedimiento de GPC. Todavía más, resulta deseable que el valor de MFR del requisito (d) sea preferentemente de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 40 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 25 g/10 min y de manera especialmente preferida de 0,1 a 10 g/10 min.

Copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (B2)

El copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (B2), que constituye la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención, es un caucho copolimérico amorfo o levemente cristalino, elástico, aleatorio que contiene etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un polieno no conjugado como componente principal. Como componente (B2), se usa uno que presente un grado de cristalinidad normalmente menor que 10 %, medido por medio de un procedimiento bien conocido de difracción de rayos-X de ángulo amplio. La unidad constitutiva derivada del etileno de (B2) es normalmente de 50 a 85 % en moles, preferentemente de 55 a 80 % en moles y más preferentemente de 60 a 80 % en moles. (En el presente documento, se establece la condición de que el total de la unidad constitutiva derivada de etileno, la unidad constitutiva derivada de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y la unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado es 100 % en moles). La proporción molar de etileno con respecto a α -olefina del componente (B2) no se encuentra particularmente limitada y por ejemplo, normalmente se encuentra dentro del intervalo de 55:45 a 85:15 y de manera especialmente preferida de 60:40 a 83:17.

Como α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, se puede mencionar una α -olefina lineal o ramificada, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 2-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y similares. Entre estas α -olefinas, se prefieren de manera especial 1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno y 1-octeno. En la presente invención, entre estas α -olefinas, se usa más preferentemente una olefina que tenga de 3 a 20 átomos de carbono.

Como polieno no conjugado, se puede mencionar de forma específica dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, ciclooctadieno, metilennorborneno, etilidennorborneno, vinilnorborneno y similares. En el componente (B2), el contenido de la unidad constitutiva procedente del polieno no conjugado es de 0,01 a 30 % en moles, preferentemente de 0,1 a 20 % en moles y más preferentemente de 0,1 a 10 % en moles. En el presente documento, se establece la condición de que el total de la unidad constitutiva derivada de etileno, la unidad constitutiva derivada de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y la unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado es 100 % en moles.

Como componente (B2) de acuerdo con la presente invención, entre estos, se prefiere un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado y un caucho de copolímero de etileno-1-buteno-dieno no conjugado, y un caucho de copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado, sobre todo, un caucho de copolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno y un caucho de copolímero de etileno-propileno-vinilnorborneno son especialmente preferidos, ya que la composición de copolímero etilénico (2) puede formar una estructura de reticulación moderada si se usan éstos. Como componente (B2) usado en la presente invención, se prefiere de forma especial un caucho de copolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno.

En la presente invención, se puede usar el polieno no conjugado como se ha descrito anteriormente, por ejemplo, un dieno no conjugado, solo o una mezcla de dos o más de sus tipos. Además, se pueden usar otros monómeros copolimerizables además del polieno no conjugado descrito anteriormente, con tal de que el objeto de la presente invención no se vea perjudicado.

- 5 En la presente invención, el contenido del dieno no conjugado que constituye el componente (B2) se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 30 % en moles, preferentemente de 0,1 a 20 % en moles y en particular preferentemente de 0,1 a 10 % en moles.

Como componente (B2) usado en la presente invención, se puede mencionar, por ejemplo, un copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en el que la proporción molar de etileno con respecto a α -olefina que tiene de 3 o más átomos de carbono, que es la proporción de etileno con respecto a α -olefina que tiene de 3 o más átomos de carbono, es de 40:60 a 95:5.

10 Normalmente, el componente (B2) usado en la presente invención presenta una viscosidad intrínseca $[\eta]$ dentro del intervalo de 1,0 a 10,0 dl/g y preferentemente de 1,5 a 7 dl/g, medida a 135 °C en un disolvente de decalina. Además, el componente (B2) usado en la presente invención no se encuentra particularmente limitado, pero preferentemente presenta un punto de fusión (T_m) de menos que 120 °C o no presenta punto de fusión (T_m) determinado a partir de la curva endotérmica de DSC.

15 El componente (B2) usado en la presente invención presenta una viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) a 100 °C dentro del intervalo de preferentemente 10 a 300 y más preferentemente de 10 a 200.

20 Además, el componente (B2) presenta un valor de yodo dentro del intervalo de preferentemente 3 a 30 y de manera especialmente preferida de 5 a 25. Si el componente (B2) presenta un valor de yodo dentro del intervalo, es preferible ya que la composición de copolímero etilénico (2) se somete a reticulación de forma equilibrada y se consiguen una elasticidad y una aptitud de moldeado excelentes.

25 En la presente invención, se obtiene el componente (B2), por ejemplo, mediante copolimerización de etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un polieno no conjugado en presencia de un catalizador de polimerización de olefinas. La α -olefina y el polieno no conjugado que constituyen el componente (B2) se pueden usar solos o en combinación con dos o más tipos de tipos de ellos.

En la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención, se puede además mezclar un agente de reblandecimiento. Mediante el agente de reblandecimiento, se puede obtener una composición con flexibilidad y aptitud de moldeado excelentes.

30 De manera específica, dicho agente de reblandecimiento incluye una sustancia de tipo petróleo tal como un aceite de procedimiento, un aceite lubricante, parafina, parafina líquida, asfalto de petróleo, vaselina y similares; alquitranes minerales tal como alquitrán mineral, brea de alquitrán mineral y similares; un aceite graso tal como aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de soja, aceite de coco y similares; ceras tales como resina líquida, cera de abeja, cera carnauba, lanolina y similares; un ácido graso o una de sus sales de metal tal como ácido ricinoléico, ácido palmítico, ácido esteárico, estearato de bario, estearato de calcio y similares; una sustancia sintética de alto peso molecular tal como resina de petróleo, resina de cumarona-indeno, polipropileno atáctico y similares; un plastificante de tipo éster tal como ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo, sebacato de dioctilo y similares; cera microcristalina, sustitutivos (aceite vegetal vulcanizado), polibutadieno líquido, polibutadieno líquido modificado, Thiokol líquido y otros.

40 Entre estos agentes de reblandecimiento, un aceite de procedimiento de tipo parafina resulta especialmente preferido, y además, se prefiere de manera especial un aceite de procedimiento parafínico del tipo de elevada viscosidad que presente un menor contenido en componentes volátiles de bajo peso molecular. En el presente documento, la expresión de tipo elevada viscosidad se refiere a que la viscosidad cinética a 40 °C se encuentra dentro del intervalo de 100 a 1000 centiestokes.

45 En la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención, el agente de reblandecimiento se usa en una proporción de 150 partes en masa o menos, preferentemente de 2 a 100 partes en masa y más preferentemente de 5 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa de copolímero de polieno conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (B2). Se puede añadir el agente de reblandecimiento, en forma de caucho aumentado en aceite, de manera que se mezcle junto con el (B2) por adelantado, o se puede añadir más tarde.

50 De manera deseable, la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención contiene el copolímero etilénico (A) y el copolímero de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono (B2) en una proporción de 100 a 31 partes en masa de (A) y de 0 a 69 partes en masa de (B2), preferentemente en una proporción de 90 a 35 partes en masa de (A) y de 10 a 65 partes en masa de (B2), y más preferentemente en una proporción de 90 a 40 partes en masa de (A) y de 10 a 60 partes en masa de (B2), en base al total de 100 partes en masa del componente (A) y del componente (B2). Si se usan el componente (A) y el componente (B2) en la proporción, se obtiene una composición de copolímero etilénico (2) que resulta excelente en cuanto a resistencia térmica, flexibilidad, elasticidad del caucho y aptitud de procesado por moldeo.

55

La composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención puede contener un componente de resina diferente al componente (A) y al componente (B2), preferentemente un componente de caucho, con la condición de que el objeto de la presente invención no se vea perjudicado. Dicho otro componente de caucho incluye, por ejemplo, un caucho de estireno-butadieno y uno de sus productos hidrogenados, un caucho de estireno-isopreno y uno de sus productos hidrogenados, un caucho de poliuretano, un caucho de poliisopreno, un caucho de nitrilo, un caucho de butilo, un caucho de poliisobutileno, un caucho natural, un caucho de silicona y similares. Cuando la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención contiene otro componente de caucho diferente del componente (B2), normalmente el contenido del otro componente de caucho es de 100 partes en masa o menos y preferentemente de 50 partes en masa o menos, basado en 100 partes en masa del componente (B2).

10 Carga inorgánica

Preferentemente, la composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención contiene una carga inorgánica. Cuando la composición de copolímero etilénico (2) contiene una carga inorgánica, normalmente el contenido es de 1 a 250 partes en masa, preferentemente de 10 a 250 partes en masa y más preferentemente de 30 a 250 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del componente (A) y del componente (B2).

15 La carga inorgánica no se encuentra particularmente limitada pero incluye un hidróxido de metal, ácido silícico natural o silicato natural, carbonato, sulfato, óxido, ácido silícico sintético o silicato sintético y similares.

El hidróxido de metal incluye hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio y similares. El ácido silícico natural o el silicato natural incluyen talco, talco en forma de polvo, caolinita, arcilla sinterizada, mica, pirofillita, sericita, volastonita y similares. El carbonato incluye carbonato de calcio, carbonato de calcio precipitado, bicarbonato de calcio, carbonato de magnesio y similares. El sulfato incluye sulfato de bario, sulfato de magnesio y similares. El óxido incluye óxido de cinc, flor de cinc, óxido de magnesio, óxido de antimonio y similares. El ácido silícico sintético o el silicato sintético incluyen silicato de calcio hidratado, silicato de aluminio hidratado, ácido silícico hidratado, ácido silícico anhidro y similares.

Además, la carga inorgánica puede ser un retardador de llama inorgánico, y el retardador de llama inorgánico incluye un retardador de llama bien conocido tal como retardador de llama de antimonio (por ejemplo, trióxido de antimonio), un retardador de llama de hidróxido de metal (por ejemplo, hidróxido de magnesio) y similares.

La composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención puede contener un tipo sencillo de carga inorgánica o dos o más tipos de cargas inorgánicas en combinación. Como carga inorgánica, entre éstas, de manera especialmente preferida se usa hidróxido de metal.

30 Generador de radicales (C)

La composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención puede contener un generador de radicales (C). Cuando la composición de copolímero etilénico (2) contiene el generador (C), preferentemente el contenido se encuentra dentro del intervalo de 0,1 a 15 partes en masa y más preferentemente de 0,1 a 10 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del componente (A) y del componente (B). Como generador de radicales (C), se puede usar cualquiera de los generadores de radicales descritos en la composición de copolímero etilénico (1), entre los cuales se usa más preferentemente un peróxido orgánico.

En la composición de copolímero etilénico (2), se puede usar o no un agente auxiliar de reticulación junto con el generador de radicales (C). Como agente auxiliar de reticulación, por ejemplo, se pueden mencionar los agentes auxiliares de reticulación descritos en la composición de copolímero etilénico (1).

La composición de copolímero etilénico (2) de la presente invención puede contener otros componentes de resina como se ha mencionado anteriormente y aditivos si fuese necesario, además de los componentes que se han descrito anteriormente. Como aditivos, se pueden usar varios tipos de aditivos aptos para ser añadidos a la resina olefínica y por ejemplo, se pueden mencionar un antioxidante, absorbedor ultravioleta, estabilidad frente a la intemperie, estabilizador térmico, agente antiestático, retardador de llama, pigmento, colorante, lubricante y similares. Además, la composición de copolímero (2) puede contener un compuesto de triazina que contiene anillo y silicona en forma de polvo (también denominada polvos de silicona), que son retardadores de llama conocidos de forma general, y preferentemente contiene un compuesto de borato, más preferentemente borato de cinc y un retardador de llama auxiliar.

La composición de copolímero etilénico (2) de acuerdo con la presente invención se prepara por medio de mezcla en masa fundida de cada uno de los componentes que constituyen la composición de copolímero etilénico (2) por medio de varios procedimientos convencionalmente bien conocidos.

Por ejemplo, la composición de copolímero etilénico (2) de acuerdo con la presente invención se obtiene alimentando cada componente descrito anteriormente de forma simultánea o secuencial en el interior, por ejemplo, de un dispositivo de mezcla de Henschel, un dispositivo de mezcla de tipo V, un dispositivo de mezcla de tambor, un dispositivo de mezcla de cinta o similar con el fin de mezclar, y posteriormente amasar en estado fundido la mezcla resultante por medio de un dispositivo de extrusión de husillo único, dispositivo de extrusión de husillo múltiple,

amasadora, dispositivo de mezcla de Banbury o similares.

Entre estos, cuando se usa un aparato que presenta un excelente rendimiento de amasado tal como un dispositivo de extrusión de husillo múltiple, una amasadora, un dispositivo de mezcla de Banbury y similares, se obtiene una composición de polímero de alta calidad en la que el componente se dispersa de manera más uniforme.

- 5 Se pueden añadir otros aditivos, si fuese necesario, por ejemplo un antioxidante y similares, en una etapa arbitraria.

La composición de resina etilénica (2) de acuerdo con la presente invención presenta excelentes propiedades de reticulación y excelente flexibilidad y resulta más excelente en cuanto a propiedades de estiramiento y color que EPDM sencilla común, ya que el copolímero etilénico (A), que es un componente de la composición de copolímero etilénico (2), contiene un número relativamente grande de grupos vinilo. Por este motivo, si se usa la composición de resina etilénica (2) de acuerdo con la presente invención, se puede generar el producto moldeado que no es inferior en cuanto a color, presenta mejores propiedades de reticulación y es excelente en cuanto a resistencia térmica y resistencia, en comparación con la composición de un copolímero de EPDM convencional de etileno- α -olefina. Además, cuando se requieren propiedades equivalentes a la composición de copolímero de EPDM convencional de etileno- α -olefina, se puede reducir la cantidad de generador de radicales a mezclar, lo que resulta barato.

- 15 Se puede usar la composición de resina etilénica (2) de la presente invención para varias aplicaciones, pero resulta especialmente apropiada para su uso en revestimientos de cables eléctricos y es útil como material de revestimiento de cables eléctricos y como cubierta para cables eléctricos.

La composición de resina etilénica (2) de la presente invención se puede moldear por medio de un procedimiento bien conocido. Se puede general el producto moldeado de acuerdo con la presente invención por medio de moldeo de la composición de resina etilénica (2) de la presente invención para dar lugar a varias formas, por medio de un procedimiento de moldeo en masa fundida bien conocido, por ejemplo, un procedimiento tal como moldeo por extrusión, moldeo por rotación, moldeo por calandria, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por transferencia, moldeo en forma de polvo, moldeo por soplado, moldeo a vacío y similares. Preferentemente, el producto moldeado de la presente invención obtenido de esta modo se somete a reticulación durante y/o después del moldeo. El procedimiento de reticulación no se encuentra particularmente limitado pero preferentemente incluye reticulación térmica.

De manera apropiada, el producto moldeado de la presente invención se puede usar para la aplicación en revestimientos para cables eléctricos tales como cubiertas para cables eléctricos, aislante para cables eléctricos y similares. Además, el producto moldeado de acuerdo con la presente invención es una capa de revestimiento tal como una cubierta para cables eléctricos, un aislante para cables eléctricos y similares. La capa de revestimiento tal como la cubierta para cables eléctricos, el aislante para cables eléctricos y similares se puede conformar sobre la periferia del cable eléctrico por medio de un procedimiento convencionalmente bien conocido, por ejemplo, moldeo por extrusión y similar. Además, se proporciona un cable eléctrico de la presente invención con un producto moldeado formado por la composición de resina etilénica (2) de la presente invención como capa de revestimiento del cable eléctrico tal como material de revestimiento del cable eléctrico, cubierta del cable eléctrico y similares.

<Elastómero termoplástico>

El elastómero termoplástico de la presente invención se obtiene mediante reticulación dinámica de una mezcla que contiene el copolímero etilénico (A) y el polímero propilénico cristalino (B3).

Copolímero etilénico (A)

- 40 Como copolímero etilénico, de manera apropiada se usa cualquiera de los copolímeros etilénicos (A) de la presente invención.

Como copolímero etilénico (A) que constituye el elastómero termoplástico de la presente invención, entre otros, preferentemente se usa uno cuya densidad del requisito (c) sea preferentemente de 0,855 a 0,910 g/cm³, más preferentemente de 0,857 a 0,910 g/cm³ y aún más preferentemente de 0,860 a 0,910 g/cm³. Además, resulta deseable que el copolímero etilénico (A) tenga un contenido de etileno en unidades constitutivas totales normalmente de 50 a 95 % en moles, preferentemente de 60 a 95 % en moles, más preferentemente de 75 a 95 % en moles e incluso más preferentemente de 80 a 95 % en moles. Además, resulta deseable que el copolímero etilénico (A) tenga una distribución molecular (Mw/Mn) de preferentemente 1,5 a 3,5 y más preferentemente de 1,5 a 3,0, como valores medidos por medio de un procedimiento de GPC. Incluso, resulta deseable que el MFR del requisito (d) sea preferentemente de 0,1 a 100 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 40 g/10 min, más preferentemente de 0,1 a 25 g/10 min y de manera especialmente preferida de 0,1 a 10 g/10 min.

Polímero propilénico cristalino (B3)

El polímero propilénico cristalino (B3) de acuerdo con la presente invención está formado por un producto sólido de alto peso molecular que se obtiene por medio de polimerización de propileno y una o más mono-olefinas distintas de propileno, bien por medio de un procedimiento a alta presión o por medio de un procedimiento a baja presión. El

polímero propilénico cristalino (B3) incluye, por ejemplo, homopolímeros de propileno isotácticos y sindiotácticos o un copolímero de propileno- α -olefina. Estas resinas representativas se encuentran disponibles comercialmente.

5 Cuando el polímero propilénico cristalino (B3) es un copolímero de propileno y una mono-olefina distinta de propileno, la olefina de material prima incluye de manera específica etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno y similares. Estas olefinas se usan solas o en combinación de dos o más tipos.

El modo de polimerización puede ser de tipo aleatorio o de tipo bloques, y se puede emplear cualquier modo de polimerización, con la condición de que se obtenga un producto resinoso. Estos polímeros propilénicos cristalinos (B3) pueden usarse solos o en combinación de dos o más tipos.

10 El polímero propilénico cristalino (B3) usado en la presente invención tiene un contenido de propileno en el total de unidades constitutivas de 65 % en moles y más preferentemente de 67 % en moles o más.

Normalmente, el polímero propilénico cristalino (B3) usado en la presente invención presenta un MFR (ASTM D1238-65T, 230 °C) dentro del intervalo de 0,01 a 100 g/10 min y de manera especialmente preferida de 0,05 a 50 g/10 min.

15 El polímero propilénico cristalino (B3) presenta un papel de mejorar la fluidez y la resistencia térmica de la composición. En la presente invención, se usa el polímero propilénico cristalino (B3) en una proporción de normalmente 90 a 1 parte en masa, preferentemente de 90 a 5 partes en masa, más preferentemente de 85 a 10 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del polímero propilénico cristalino (B3).

20 Si se usa el polímero propilénico cristalino (B3) en la proporción descrita anteriormente, se obtiene una composición de elastómero termoplástico olefínica que presenta una excelente elasticidad de caucho y excelente aptitud de procesado por moldeo.

Agente de reblandecimiento

25 Como materia prima para el elastómero termoplástico de la presente invención, se puede usar un agente de reblandecimiento cuando sea necesario. El agente de reblandecimiento se puede ampliar en aceite con el copolímero etilénico (A) o se puede añadir después sin llevar a cabo la ampliación en aceite. Como agente de reblandecimiento, se puede usar un agente de reblandecimiento que normalmente se usa para caucho. De manera específica, se puede mencionar un agente de reblandecimiento de tipo petróleo tal como un aceite de procedimiento, un aceite lubricante, aceite de parafina, parafina líquida, asfalto de petróleo, vaselina y similares; agente de reblandecimiento de tipo alquitrán mineral tal como alquitrán mineral, brea de alquitrán mineral y similares; un aceite graso tal como aceite de ricino, aceite de linaza, aceite de colza, aceite de soja, aceite de coco y similares; resinas líquidas; ceras tales como cera de abeja, cera carnauba, lanolina y similares; un ácido graso o una de sus sales de metal tal como ácido ricinólico, ácido palmítico, ácido esteárico, estearato de bario, estearato de calcio, laurato de cinc y similares; una sustancia sintética de alto peso molecular tal como resina de terpeno, resina de petróleo, resina de cumarona-indeno, polipropileno atáctico y similares; un agente de reblandecimiento de tipo éster tal como ftalato de dioctilo, adipato de dioctilo, sebacato de dioctilo y similares; cera microcristalina, sub(aceite vegetal vulcanizado), polibutadieno líquido, polibutadieno líquido modificado, Thiokol líquido y otros. Entre estos agentes de reblandecimiento, es particularmente preferido un aceite de procedimiento de tipo parafina de alta viscosidad que presenta un contenido bajo en componentes volátiles de bajo peso molecular. En el presente documento, de tipo de viscosidad elevada significa que el aceite presenta una viscosidad cinética a 40 °C dentro del intervalo de 200 a 1000 centiestokes.

35 En la presente invención, la cantidad de mezcla del agente de reblandecimiento además del producto ampliado en aceite es normalmente de 100 partes en masa o menos, preferentemente de 3 a 80 partes en masa y más preferentemente de 5 a 50 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de copolímero etilénico (A) y de copolímero propilénico cristalino (B3). Si se usa el agente de reblandecimiento en la proporción, la composición de elastómero termoplástica resultante resulta excelente en cuanto a fluidez durante el moldeo, y las propiedades mecánicas del producto moldeado no se ven disminuidas.

Otros componentes

40 Cuando sea necesario, se puede mezclar una carga inorgánica y similar además del copolímero etilénico (A), el polímero propilénico cristalino (B3) y el agente de reblandecimiento añadido con la composición de elastómero termoplástico de la presente invención. De manera específica, la carga inorgánica incluye carbonato de calcio, silicato de calcio, arcilla, caolín, talco, sílice, tierras diatomeas, polvos de mica, asbestos, alúmina, sulfato de bario, sulfato de aluminio, sulfato de calcio, carbonato básico de magnesio, disulfuro de molibdeno, grafito, fibra de vidrio, perlas de vidrio, globos de Shirasu, fibra cerámica de sulfato básico de magnesio, fibra cerámica de titanato de calcio, fibra cerámica de borato de aluminio y similares.

55 En la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, desde el punto de vista de elasticidad del

caucho y de aptitud de procesado de moldeo de la composición de elastómero termoplástico resultante, se usa la carga inorgánica en una proporción normalmente de 100 partes en masa o menos y preferentemente de 2 a 30 partes en masa, en base al total de 100 partes en peso del copolímero etilénico (A), el polímero propilénico cristalino (B3) y otros componentes usados cuando resulta necesario. Además, en la presente invención, se puede añadir un estabilizador térmico convencionalmente bien conocido, un agente anti-envejecimiento, un estabilizador frente a la intemperie, un agente antiestático, un lubricante tal como un jabón de metal, cera y similares, y otros, a la composición de elastómero termoplástico, con la condición de que el objeto de la invención no se vea perjudicado.

Composición de elastómero termoplástico

La composición de elastómero termoplástico de la presente invención se obtiene mezclando el copolímero etilénico (A), el polímero propilénico cristalino (B3), el agente de reblandecimiento, la carga inorgánica y/o similar cuando sea necesario, y posteriormente sometiendo la mezcla resultante a tratamiento térmico dinámico en presencia de un agente de reticulación. En el presente documento, la expresión "tratamiento térmico dinámico" se refiere a amasado en estado fundido. Como agente de reticulación usado para la preparación de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, se puede mencionar un agente de reticulación generalmente usado en un caucho de tipo termoestable tal como un peróxido orgánico, una resina fenólica, azufre, un compuesto de hidrosilicona, una resina amino, quinona o su derivado, un compuesto de amina, un compuesto azo, un compuesto epoxi, isocianato y similar. Entre estos agentes de reticulación, se prefiere de forma particular un peróxido orgánico.

Como peróxido orgánico usado para la preparación de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, se puede mencionar de forma específica peróxido de dicumilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, 1,3-bis-(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis-(terc-butilperoxi)valerato, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxibenzoato de t-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo, peróxido de terc-butilcumilo y similares.

De estos, desde el punto de vista de reactividad, olor y estabilidad frente a la decoloración, se prefieren un peróxido orgánico bifuncional que tiene dos enlaces peróxido (-O-O-) en una molécula tal como 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano-3, 1,3-bis-(terc-butilperoxiisopropil)benzeno, 1,1-bis-(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, n-butil-4,4-bis-(terc-butilperoxi)valerato y similares. Entre estos, el más preferido es 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano.

Desde el punto de vista de resistencia térmica, propiedades de tracción, elasticidad del caucho y aptitud de moldeo de la composición de elastómero termoplástico resultante, se usa dicho peróxido orgánico en una cantidad de normalmente 0,02 a 3 partes en masa y preferentemente de 0,05 a 1 parte en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A), el polímero propilénico cristalino (B3) y otros componentes usado cuando resulta necesario.

Tras el tratamiento de reticulación por parte del peróxido orgánico, se mezcla un agente auxiliar de reticulación tal como azufre, p-quinona dioxima, p,p'-dibenzoilquinona dioxima, N-metil-N-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina, timetilolpropan-N,N'-m-fenil dimaleimida, cianurato de divinilbenceno y trialilo; o un monómero de metacrilato polifuncional tal como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropanol y metacrilato de alilo y un monómero vinílico polifuncional tal como butirato de vinilo y estearato de vinilo.

El uso de los compuestos proporciona una reacción de reticulación uniforme y moderada. Especialmente, en la preparación de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, el más preferido es divinilbenceno. El divinilbenceno es fácil de preparar, presenta buena compatibilidad con el copolímero etilénico (A) y con el polímero propilénico cristalino (B3) que son los principales componentes del producto reticulado, presenta la función de disolver un peróxido orgánico y actúa como agente de dispersión para el peróxido orgánico, por tanto se obtiene una composición de elastómero termoplástico en la que el efecto de reticulación mediante tratamiento térmico es uniforme y el equilibrio entre fluidez y propiedades físicas resulta excelente.

El agente auxiliar de reticulación o el compuesto tal como el monómero vinílico polifuncional y similares que se han descrito anteriormente se usan en una cantidad de normalmente 5 partes en masa o menos y preferentemente de 0,3 a 3 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A), el polímero propilénico cristalino (B3) y otros componentes usados cuando resulta necesario. Con el fin de favorecer la descomposición del peróxido orgánico, se puede usar un acelerador de la descomposición tal como una amina terciaria que incluye trietilamina, tributilamina, 2,4,6-tri(dimetilamino)fenol y similares, y un naftenato de aluminio, cobalto, vanadio, cobre, calcio, circonio, manganeso, magnesio, plomo, mercurio y similares y otros.

Preferentemente, el tratamiento térmico dinámico de la preparación de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se lleva a cabo en un aparato de tipo no abierto y bajo una atmósfera inerte tal como nitrógeno, dióxido de carbono y similar. La temperatura del tratamiento térmico se encuentra dentro del intervalo desde el punto de fusión del polímero propilénico cristalino (B3) hasta 300 °C, y normalmente desde 150 a 270 °C, preferentemente desde 170 a 250 °C. Normalmente, el tiempo de amasado es de 1 a 20 minutos y preferentemente

de 1 a 10 minutos. La fuerza de cizalladura a aplicar se encuentra dentro del intervalo de 10 a 50.000 s⁻¹ y preferentemente de 100 a 20.000 s⁻¹ en términos de velocidad de cizalladura.

5 Como aparato de amasado, se puede usar un rodillo de mezcla, un dispositivo de mezcla intensiva (por ejemplo, un dispositivo de mezcla de Bumbury y una amasadora) y un dispositivo de extrusión de husillo simple o de doble husillo, prefiriéndose un aparato de tipo no abierto y prefiriéndose de forma particular un dispositivo de extrusión de doble husillo.

Usos de la composición de elastómero termoplástico

10 Se puede usar la composición de elastómero termoplástico de la presente invención para varias aplicaciones sin que presente ninguna restricción. Por ejemplo, en un producto moldeado generado por medio de EPDM convencional, se pueden ahorrar costes usando una composición de elastómero termoplástico en lugar de EPDM. Además, de la manera más apropiada, la composición de elastómero termoplástico de la presente invención se moldea para usar como partes interiores en automóviles o como partes exteriores en automóviles. Las partes interiores y exteriores para automóviles obtenidas por medio de la composición de elastómero termoplástica de la presente invención normalmente se producen de acuerdo con los siguientes procedimientos convencionales.

15 (1) Se alimenta la composición de elastómero termoplástica en el interior de un máquina de procesamiento de plásticos tal como una máquina de moldeo por extrusión equipada con un troquel con forma de T, una máquina de moldeo por calandria y similar, seguido de moldeo con la forma deseada, por ejemplo, con forma de lámina y similar.

20 (2) Se moldea la composición de elastómero termoplástico con la forma deseada mediante moldeo por inyección.

25 Las partes interiores y exteriores para automóvil obtenidas de este modo pueden contener, por ejemplo, de 1 a 200 partes en masa de una resina olefínica basada en 100 partes en masa de la composición de elastómero termoplástico olefínica. La resina olefínica usada en el presente documento no se encuentra particularmente limitada, pero se prefieren polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polipropileno, copolímero de bloques de propileno-etileno, polibuteno-1, copolímero de etileno- α -olefina cristalino (por ejemplo, copolímero aleatorio de etileno-4-metil-1-penteno) y similares.

30 Además, sobre la capa superior de las partes interiores para automóvil obtenidas a partir de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención, se puede proporcionar una capa superficial formada por al menos un compuesto que se escoge entre poliuretano, poliéster saturado, resina de éster acrílica, poli(cloruro de vinilo) y resina de isocianato. Como poliéster saturado usado para formar la capa superficial, se emplean poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno) y sus derivados. Como resina de éster acrílica, se usan poli((met)acrilato de metilo), poli((met)acrilato de butilo), poli((met)acrilato de 2-etilhexilo) y similares. Además, como resina de isocianato, se usan poli(diisocianato de hexametileno) y poli(diisocianato de isoforona).

35 Preferentemente, la capa superficial presenta un espesor de 300 μ m o menos. Se puede interponer una capa de imprimación entre la capa superficial superior y dicha capa superficial. Además, la partes interiores y exteriores para automóvil obtenidas de este modo a partir de la composición de elastómero termoplástico de la presente invención pueden constituir un producto laminado con un producto esponjoso de poliolefina o un producto laminado con una resina de poliolefina. Como poliolefina usada en el presente documento, se prefieren polietileno, polipropileno y similares.

40 Dicho laminado se produce, por ejemplo, mediante extrusión de la composición de elastómero termoplástico en un dispositivo de extrusión equipado con un troquel con forma de T y a continuación haciendo pasar la composición de elastómero termoplástico de tipo lámina sometida a extrusión en estado fundido a través de un par de rodillos de manera que experimente laminado para dar una lámina de producto esponjoso de poliolefina, o mediante moldeo por inyección secuencial de una resina de poliolefina y un elastómero termoplástico olefínico. Por ejemplo, dichas partes interiores para automóvil incluyen una capa superficial superior y similar de un panel de revestimiento para puertas, salpicadero, techo, volante, apoyabrazos, laminados para asientos y similares.

Ejemplos

En lo sucesivo, se explica la presente invención con más detalle haciendo referencia a los Ejemplos, pero no debe interpretarse de ningún modo que la presente invención se encuentra limitada a estos Ejemplos.

50 En los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos, se midieron las propiedades físicas o se evaluaron de la siguiente manera.

Evaluación de las propiedades físicas del copolímero

Densidad

Se determinó la densidad a 23 °C de acuerdo con ASTM D1505.

MFR

Se determinó el valor de MFR a 190 °C de acuerdo con ASTM D1238. Se definió el valor de medición obtenido bajo una carga de 2,16 kg como MFR_{2,6} y se definió el valor de la medición bajo una carga de 10 kg como MFR₁₀.

Distribución de peso molecular (Mw/Mn)

- 5 Se determinó la distribución de peso molecular (Mw/Mn) por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) a 140 °C usando diclorobenceno como disolvente. Se llevó a cabo la medición usando un modelo Alliance GPC-2000 de Cromatografía de Permeabilidad de Gel de Waters Corporation de la siguiente manera. Se usaron dos columnas de gel de TSK GNH6-HT y dos columnas de gel de TSK GNH6-HTL (cada una con un diámetro de 7,5 mm y 300 mm de longitud), se fijó la temperatura de columna en 140 °C, la fase móvil fue o-diclorobenceno (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) que contenía 0,025 % en masa de BHT (Takeda Pharmaceutical Company Limited) como antioxidante, el caudal fue de 1,0 ml/min, la concentración de la muestra fue de 15 mg/10 ml, el volumen de inyección de la muestra fue de 500 µl y se usó un refractómetro diferencial como detector. Se usaron poliestirenos estándar fabricados por Toso Corporation, Ltd, para $M_w < 1000$ y $M_w > 4 \times 10^6$ y se usaron los fabricados por Pressure Chemical Company para $1000 \leq M_w \leq 4 \times 10^6$.
- 10
- 15 Evaluación de las propiedades físicas del producto moldeado esponjoso

Densidad relativa

- Se midió la densidad relativa de acuerdo con JIS K7222. Si el producto esponjoso es un cubo, se llevó a cabo la toma de muestra en el punto en el que se hizo un corte de 20 mm o más hacia el interior desde cada uno de los cuatro lados de la superficie lisa del área máxima y en el punto en el que se hizo un corte de 2,5 mm o más desde la superficie de la superficie lisa paralela. Además, incluso cuando el producto esponjoso objeto de muestreo es un cubo que tiene varias formas, se preparó una muestra de cada punto que se cortó desde 20 mm o más hacia el interior desde cada uno de los extremos (superficies laterales) y de 2,5 mm o más desde la superficie de las superficies superior e inferior ajustando de manera que la superficie que la superficie muestre el máximo área de producto moldeado con respecto a la superficie superior y de ajustando la superficie ubicada en el lado contrario de la superficie superior con respecto a la superficie inferior intercalando el producto moldeado entre ambas superficies.
- 20
- 25

Por ejemplo, en el caso de una media suela, se preparó la muestra desde el punto en el que se cortaron 20 mm o más hacia el interior desde cada uno de los extremos y 2,5 mm o más desde ambas superficies de la superficie lisa considerablemente paralela.

- Se toma la medición como la media de cinco puntos del producto moldeado. Además, la diferencia entre los valores de medición máximo y mínimo de la densidad relativa en los cinco puntos, que es una medición de la uniformidad de calidad del producto moldeado, es preferentemente 0,08 o menos y más preferentemente 0,06 o menos. Si el intervalo es mayor que 0,08, significa que la calidad del producto moldeado (dureza, propiedades mecánicas, deformación permanente por compresión y similares) no es constante. La Fig. 1 muestra los cinco puntos a medir.
- 30

Deformación permanente por compresión (CS)

- 35 Se midió la deformación permanente por compresión (CS) de acuerdo con JIS K 6262. Se cortó el producto esponjoso con forma cilíndrica con un diámetro de 30 mm y una longitud de 15 mm o más, y posteriormente se cortaron cada una de las dos superficies lisas paralelas del cilindro 2,5 mm o más desde la superficie de la superficie lisa paralela con el fin de usar la muestra que tenía un espesor de 10 mm.

- 40 Además, incluso cuando el producto esponjoso objeto de muestreo es un cubo con varias formas, se cortó el producto esponjoso con forma cilíndrica con un diámetro de 30 mm y una longitud de 15 mm o más, y se cortaron posteriormente cada una de las superficies lisas paralelas del cilindro 2,5 mm o más desde la superficie de la superficie lisa paralela para usarlo como muestra con un espesor de 10 mm.

Con el fin de cortar el producto moldeado con una forma cilíndrica o cortar el producto moldeado a partir de la superficie de una superficie lisa paralela, se puede emplear un dispositivo de corte cilíndrico.

- 45 Se comprimió la muestra 50 %, se dejó reposar en un entorno de 50 °C durante 6 horas y se midió la deformación permanente por compresión 30 minutos después de que se liberase la compresión de la muestra. Se calculó la deformación permanente por compresión (CS) a partir de la siguiente ecuación:

$$CS = (t_0 - t_1) / (t_0 - t_2) \times 100$$

t₀: espesor de la muestra original (mm)

- 50 t₁: espesor 30 minutos después de retirar la muestra del aparato de compresión (mm)

t₂: espesor del espaciador (mm)

Resiliencia por rebote

Se midió la resiliencia por rebote de acuerdo con JIS K6255. Se preparó la muestra de la misma forma que se usó en la deformación permanente por compresión (CS) descrita anteriormente (2) y se llevó a cabo la medición a una atmósfera a 23 °C.

5 Resistencia de rotura

Se midió la resistencia de rotura en un entorno de 23 °C de acuerdo con ASTM D3574. Se usó un dispositivo de ensayo de rotura como máquina de ensayo y se ajustó la velocidad de rotura en 100 mm/min. Se calculó la resistencia de rotura $Tr(N/mm)$ a partir de la siguiente ecuación.

$$Tr = T0/T1 \times 9,81$$

10 T0:esfuerzo de rotura (kg)

T1: anchura de la muestra (mm)

Dureza C de Asker

Se midió la dureza C de Asker en un entorno a 23 °C de acuerdo con el "Procedimiento de Ensayo de Dureza Spring de Tipo C" descrito en JIS K7312-1996 Anexo 2.

15 Evaluación de las propiedades físicas de la composición resinosa y del elastómero termoplástico

TS [MPa], EL [%] y M100 [Mpa]

Se llevó a cabo un ensayo de tracción a un intervalo de tracción de 20 mm y una velocidad de tracción de 200 mm/min de acuerdo con JIS K6301, y se midieron la resistencia de tracción hasta rotura (TS), el estiramiento hasta rotura (EL) y el modulo de la elasticidad de tracción a 100 % de estiramiento (M100).

20 Porcentaje residual EL (%)

Se llevó a cabo la misma medición que en el caso de EL usando una muestra tras exponer a SWOM durante un período de tiempo fijo y se calculó el porcentaje residual a partir de EL y este valor de medición. De manera deseable, el porcentaje es de 65 % o más.

ΔE (Diferencia de color de Hunter)

25 Se llevó a cabo la medición de acuerdo con JIS Z 8730-1980. Además, cuanto más pequeño es ΔE más deseable resulta.

[Ejemplo 1]

Producción de copolímero A de etileno-1-buteno

30 Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-buteno de forma continua a una temperatura de polimerización de 125 °C usando un recipiente de polimerización de acero inoxidable (número de rotación de agitación = 500 rpm) con un volumen interno considerable de 1 l y un álabe de agitación en estado completamente lleno. Se llevó a cabo la reacción de copolimerización de forma continua proporcionando hexano a 1,73 l/h, etileno a 56 g/h, 1-buteno a 90 g/h, hidrógeno a 0,5 NI/h, dicloruro de bis(p-tolil)metileno (ciclopentadienilo) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,00015 mmol/h, un solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,075 mmol/h en términos de aluminio y triisobutilaluminio a 1,0 mmol/h desde el lado del recipiente de polimerización hasta la fase líquida, de manera que se mantuvo la presión de polimerización en 3,8 MPaG. Además, se almacenó una solución de hexano del copolímero de etileno-1-buteno obtenido de forma continua en un tambor de almacenaje, y se añadió metanol a la solución a 0,2 ml/h como agente de desactivación del catalizador para terminar la polimerización.

40 Se retiró la solución de hexano del copolímero resultante de etileno-1-buteno cada hora y se precipitó el polímero a partir de la solución de polimerización en 2l de metanol, y se seco el precipitado a 130 °C durante 10 horas a vacío para obtener un copolímero A de etileno-1-buteno.

El copolímero A de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 884 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 3,7 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 49,0 g/h.

45 La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo 2]

Producción de copolímero B de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero B de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 130 °C y el caudal de hexano por hora a 1,82 l/h, 1-buteno a 40 g/h, hidrógeno a 0,6 NI/h, cloruro de bis(p-tolil)metilen(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,0001 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,05 mmol/h en términos de aluminio.

5

El copolímero B de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 907 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 1,2 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 43,5 g/h.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo 3]

10 Producción de copolímero C de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero C de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 110 °C y el caudal de hexano por hora a 1,50 l/h, 1-buteno a 210 g/h, hidrógeno a cero, dicloruro de bis(p-tolil)metilen(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,00035 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,175 mmol/h en términos de aluminio.

15

El copolímero C de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 860 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 0,27 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 60,8 g/h.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo 4]

20 Producción de copolímero D de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero D de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 110 °C y el caudal de hexano por hora a 1,45 l/h, 1-buteno a 210 g/h, hidrógeno a 0,1 NI/h, dicloruro de bis(p-tolil)metilen(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,00035 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,175 mmol/h en términos de aluminio.

25

El copolímero D de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 860 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 0,48 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 62,0 g/h.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo 5]

30 Producción de copolímero E de etileno-1-octeno

Se obtuvo un copolímero E de etileno-1-octeno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 150 °C y el caudal de hexano por hora a 1,40 l/h y etileno a 94 g/h, 1-buteno a 1-octeno a 286 g/h y el caudal de hidrógeno a cero, dicloruro de bis(p-tolil)metilen(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,003 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,15 mmol/h en términos de aluminio.

35

El copolímero E de etileno-1-octeno obtenido anteriormente presentó una densidad de 872 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 1,1 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 75,0 g/h.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo 6]

40 Producción de copolímero E de etileno-1-octeno

Se obtuvo un copolímero F de etileno-1-octeno de la misma forma que en el Ejemplo 5, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 130 °C y el caudal de hexano por hora a 1,27 l/h, 1-octeno a 380 g/h, dicloruro de bis(p-tolil)metilen(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,005 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno a 0,25 mmol/h en términos de aluminio.

45

El copolímero F de etileno-1-octeno obtenido anteriormente presentó una densidad de 871 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 0,5 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 109,6 g/h.

La Tabla 1 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 1]Producción de copolímero G de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero G de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 105 °C y el caudal de hexano por hora a 1,78 l/h, 1-buteno a 100 g/h e hidrógeno a 0,7 NI/h, dicloruro de bis(p-tolil)metileno(ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio por dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano]titanio 0,0004 mmol/h y la solución de metilaluminoxano/tolueno por borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) a 0,004 mmol/h, y el caudal por hora de triisobutilaluminio a 0,2 mmol/h.

El copolímero G de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 904 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 3,3 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 48,5 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 2]Producción de copolímero H de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero H de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 110 °C y el caudal de hexano por hora a 1,81 l/h, 1-buteno a 45 g/h, hidrógeno a 0,3 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano]titanio 0,0003 mmol/h y borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) a 0,003 mmol/h.

El copolímero H de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 906 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 1,2 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 44,5 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 3]Producción de copolímero I de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero I de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 130 °C y el caudal de hexano por hora a 1,82 l/h, 1-buteno a 35 g/h, hidrógeno a 0,7 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano]titanio 0,0001 mmol/h y borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) a 0,05 mmol/h y el caudal por hora de triisobutilaluminio a 1,0 mmol/h.

El copolímero I de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 870 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 1,2 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 45,4 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 4]Producción de copolímero J de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero J de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 80 °C y el caudal de hexano por hora a 1,48 l/h, 1-buteno a 240 g/h, hidrógeno a 0,8 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano]titanio 0,0002 mmol/h y borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) a 0,002 mmol/h.

El copolímero J de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 859 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 0,26 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 62,1 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 5]Producción de copolímero K de etileno-1-buteno

Se obtuvo un copolímero K de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 110 °C y el caudal de hexano por hora a 1,48 l/h, 1-buteno a 240 g/h, hidrógeno a 0,7 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil-η5-ciclopentadienil)silano]titanio 0,0003 mmol/h y borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) a 0,003 mmol/h.

El copolímero K de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 861 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 2,8 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 42,7 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 6]

Producción de copolímero L de etileno-1-buteno

5 Se obtuvo un copolímero L de etileno-1-buteno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 80 °C y el caudal de hexano por hora a 0,86 l/h, 1-buteno a 600 g/h, hidrógeno a 0,1 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano]titanio por dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio a 0,003 mmol/h, borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) por una solución de metilaluminóxano/tolueno a 1,5 mmol/h y el caudal por hora de triisobutilaluminio a 1,0 mmol/h.

10 El copolímero L de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 861 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 0,54 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 60,1 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 7]

Producción de copolímero M de etileno-1-octeno

15 Se obtuvo un copolímero M de etileno-1-octeno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 150 °C, el caudal de hexano por hora a 1,55 l/h, 1-buteno por 1-octeno a 240 g/h, el caudal por hora de hidrógeno a 0,1 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano]titanio por dicloruro de rac-dimetilsililén-bis{1-(2-metil-4-fenil-1-indenil)}circonio a 0,003 mmol/h, borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) por una solución de metilaluminóxano-tolueno a 0,15 mmol/h y el caudal por hora de triisobutilaluminio a 1,0 mmol/h.

20 El copolímero M de etileno-1-octeno obtenido anteriormente presentó una densidad de 870 kg/m³ y un MFR (carga de 2,15 kg) de 1,2 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 76,2 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Ejemplo Comparativo 8]

25 Producción de copolímero N de etileno-1-octeno

Se obtuvo un copolímero N de etileno-1-octeno de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 1, exceptuando que se modificó la temperatura de polimerización hasta 75 °C, el caudal de hexano por hora a 1,4 l/h, 1-octeno a 350 g/h e hidrógeno a 0,1 NI/h, dicloruro de [dimetil(t-butilamida)(tetrametil- η 5-ciclopentadienil)silano]titanio por dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio a 0,02 mmol/h y el borato de trifenilcarbenio(tetraquispentafluorofenilo) por una solución de metilaluminóxano-tolueno a 1,0 mmol/h.

30 El copolímero N de etileno-1-octeno obtenido anteriormente presentó una densidad de 869 kg/m³ y un MFR (carga de 2,16 kg) de 0,5 g/10 min y se obtuvo un rendimiento de 60,0 g/h.

La Tabla 2 muestra las propiedades físicas.

[Tabla 1]

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6
Copolímero	A	B	C	D	E	F
Especies de monómero de copolimerización	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-octeno	Etileno/1-octeno
Densidad (kg/m ³)	884	907	860	860	872	871
Contenido de etileno (% mol)	88,6	95,2	81,0	81,2	87,8	87,5
MFR (carga de 2,16 kg [g/10 min])	3,7	1,2	0,27	0,48	1,1	0,5
MFR ₁₀ /MFR _{2,16}	6,5	7,7	6,5	6,5	8,1	8,2
Mw/Mn	2,0	2,1	2,1	2,0	2,1	2,1
Contenido de grupos vinilo [número de grupos vinilo/1000 átomos de carbono]	0,07	0,09	0,06	0,06	0,12	0,15

[Tabla 2]

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8
Copolímero	G	H	I	J	K	L	M	N
Especies de monómero de copolimerización	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-buteno	Etileno/1-octeno	Etileno/1-octeno
Densidad (kg/m ³)	884	906	904	859	861	859	870	869
Contenido de etileno (% mol)	88,6	94,8	94,5	80,0	81,2	80,2	87,0	86,2
MFR (carga de 2,16 kg [g/10 min])	3,3	1,2	1,2	0,26	2,8	0,49	1,2	0,5
MFR ₁₀ /MFR _{2,16}	6,7	7,7	10,5	6,9	6,5	6,7	8,4	6,8
Mw/Mn	2,2	2,0	2,2	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2
Contenido de grupos vinilo [número de grupos vinilo/1000 átomos de carbono]	0,04	0,05	0,08	0,03	0,03	0,05	0,05	0,04

[Ejemplo 7]

Se amasó un mezcla formada por 100 partes en peso de copolímero A de etileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo 1, 3,0 partes en peso de óxido de cinc, 0,7 partes en peso de peróxido de dicumilo (DCP), 0,1 parte en peso (como contenido de TAIC) de isocianurato de trialilo (TAIC) (nombre comercial, M-60 (el contenido de TAIC es de 60 %), fabricado por Nippon Kasei Chemical Co. Ltd) y 5,2 partes en peso de azodicarbonamida con un rodillo a una temperatura en la superficie del rodillo de 120 °C durante 10 minutos, y posteriormente la mezcla amasada se moldeo para dar lugar a una forma de lámina.

Se introdujo la lámina resultante en un molde prensa y se sometió a presión y se calentó en condiciones de una presión de 150 kg/cm² y una temperatura de 155 °C durante 30 minutos para obtener un producto esponjoso reticulado principal. El tamaño de este molde con prensa fue de 15 mm de espesor, 150 mm de longitud y 200 mm de anchura.

A continuación, se sometió el producto esponjoso reticulado principal a moldeo por compresión bajo unas condiciones de presión de 150 kg/cm² y a una temperatura de 155 °C durante 10 minutos para obtener un producto esponjoso reticulado secundario. El tamaño del producto esponjoso reticulado secundario resultante fue de 15 mm de espesor, 160 mm de longitud y 250 mm de anchura.

Posteriormente, se midieron la densidad relativa, la deformación permanente por compresión, la resistencia de rotura, la dureza C de Asker y la resiliencia de impacto del producto esponjoso reticulado secundario por medios de procedimientos. La Tabla 3 muestra los resultados.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de 0,01 g/10 min o menos.

[Ejemplo 8]

Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero B de etileno-1-buteno del Ejemplo 2 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo 9]

Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero D de etileno-1-buteno del Ejemplo 4 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo 10]

Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero E de etileno-octeno del Ejemplo 5 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo Comparativo 9]

Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero G de etileno-1-buteno del Ejemplo Comparativo 1 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo Comparativo 10]

5 Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero H de etileno-1-buteno del Ejemplo Comparativo 2 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

10 Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo Comparativo 11]

15 Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero I de etileno-1-buteno del Ejemplo Comparativo 3 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

20 Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo Comparativo 12]

25 Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero L de etileno-1-buteno del Ejemplo Comparativo 6 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

30 Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Ejemplo Comparativo 13]

35 Se preparó de un producto esponjoso reticulado secundario del mismo modo que en el Ejemplo 7 excepto que se usaron 100 partes en peso de copolímero M de etileno-octeno del Ejemplo Comparativo 7 en lugar de 100 partes en peso del copolímero A de etileno-1-buteno y modificando la cantidad de azodicarbonamida de 5,2 partes en peso a 4,8 partes en peso. Se midieron las propiedades físicas del producto esponjoso reticulado secundario y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Además, se intentó medir el MFR del producto esponjoso reticulado bajo una carga de 2,16 kg a 190 °C, pero el producto esponjoso reticulado no presentó fluidez. Es decir, el producto esponjoso reticulado presentó un MFR de menos que 0,01 g/10 min.

[Tabla 3]

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 13
Polímero usado	A	B	D	E	G	H	I	L	M
Densidad relativa	0,11	0,10	0,11	0,11	0,11	0,10	0,09	0,11	0,11
Resiliencia al rebote (%)	62	41	78	73	62	41	42	78	74
Propiedades físicas (Producto comprimido en 150 %)	2,2	2,1	1,9	2	2,2	2,1	2,2	1,9	2
Dureza C de Asker	43	61	33	38	39	53	55	29	33
Deformación permanente por compresión (CS) (%)	72	51	83	81	78	65	58	88	89

[Ejemplo 11]Producción de copolímero O de etileno-1-buteno

5 Se llevó a cabo la copolimerización de etileno y 1-buteno de forma continua a una temperatura de polimerización de 110 °C usando un recipiente de polimerización de acero inoxidable (número de rotación de agitación = 500 rpm) que tenía un volumen interno considerable de 1 l y un álabe de agitación en estado completamente lleno. Se llevó a cabo la reacción de copolimerización de forma continua proporcionando hexano a 1,32 l/h, etileno a 56 g/h, 1-buteno a 210 g/h, hidrógeno a 0,1 NI/h, dicloruro de bis(p-tolil)metileno (ciclopentadienil) (1,1,4,4,7,7,10,10-octametil-1,2,3,4,7,8,9,10-octahidrodibenzo(b,h)-fluorenil)circonio a 0,00035 mmol/h, una solución de metilaluminoxano/hexano (nombre comercial; TMAO-341) fabricada por Toso Finechem Corporation a 0,18 mmol/h

10 en términos de aluminio y triisobutilaluminio a 1,0 mmol/h desde el lado del recipiente de polimerización hasta la fase líquida, de manera que se mantuvo la presión de polimerización en 3,8 MPaG. Además, se almacenó una solución de hexano del copolímero de etileno-1-buteno obtenido de forma continua en un tambor de almacenaje, y se añadió metanol a la solución a 0,2 ml/h como agente de desactivación del catalizador para terminar la polimerización.

15 Se retiró la solución de hexano del copolímero resultante de etileno-1-buteno cada hora y se precipitó el polímero a partir de la solución de polimerización en 2l de metanol, y se secó el precipitado a 130 °C durante 10 horas a vacío para obtener un copolímero O de etileno-1-buteno.

Se obtuvo el copolímero O de etileno-1-buteno con un rendimiento de 62,0 g/h y presentó una densidad de 0,860 g/cm³ y un MFR (carga de 2,16 kg) de 0,48 g/10 min, un Mw/Mn de 2,1, un MFR₁₀/MFR_{2,16} de 6,5 y un contenido de grupos vinilo de 0,06 a 1000 átomos de carbono.

20 [Ejemplo comparativo 14]Preparación de solución de catalizador

Se añadieron al interior de un matraz de vidrio completamente purgado con gas de nitrógeno 0,63 mg de dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil)circonio, y posteriormente se añadieron 1,57 ml de una solución de tolueno de metilaluminoxano (AL; 0,13 mmol/l) y 2,43 ml de tolueno para obtener una solución de catalizador.

25 Producción de copolímero P de etileno-1-buteno

Se sustituyó completamente la atmósfera del autoclave de acero inoxidable con un volumen interno considerable de 2 l por nitrógeno y posteriormente se introdujeron en el autoclave 912 ml de hexano, 320 ml de 1-buteno y 0 ml de hidrógeno y se aumentó la temperatura del sistema hasta 80 °C. Posteriormente, se comenzó la polimerización inyectando 0,9 mmol de triisobutilaluminio y 2,0 ml de solución de catalizador (0,0005 mmol como Zr) preparado anteriormente en el sistema con etileno. A continuación, se mantuvo la presión total en el interior en 8,0 kg/cm²-G mediante el suministro continuo de etileno para llevar a cabo la polimerización a 80 °C durante 30 minutos.

30 Se detuvo la polimerización añadiendo una pequeña cantidad de etanol al sistema, y posteriormente se purgó el etileno que no había reaccionado. Se sumergió la solución de polímero resultante en una cantidad excesivamente grande de metanol para precipitar un polímero. Se recuperó el polímero por filtración, y se filtró el polímero seco durante la noche a presión reducida para obtener un copolímero P de etileno-1-buteno.

35 El copolímero P de etileno-1-buteno obtenido anteriormente presentó una densidad de 0,861 g/cm³ y un MFR (carga de 2,16 kg a 190 °C) de 0,50 g/10 min, un Mw/Mn de 2,0, un MFR₁₀/MFR_{2,16} de 6,0 y un contenido de grupos vinilo de 0,05 por cada 1000 átomos de carbono.

[Ejemplo 12]

40 Usando dos rodillos, se mezcló en masa fundida el copolímero O de etileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo 11 con un caucho copolimérico etilénico 1 (un caucho de copolímero de etileno-propileno-etilidennorborneno fabricado por Mitsui Chemicals Inc., nombre comercial: EPT 3045, contenido de etileno: 68 % en moles, contenido de dieno: 6 % en moles, ML1+4 (100 °C): 45) en una proporción de 35 partes en masa de copolímero O de etileno-1-buteno a 65 partes en masa de caucho de copolimérico etilénico 1, y posteriormente se mezclaron 2 partes en masa de DCP (peróxido de dicumilo, fabricado por Kayaku Akuzo Corporation) y se mezclaron en masa fundida, en base al total de 100 partes en masa de copolímero O de etileno-1-buteno y del caucho copolimérico etilénico 1 para obtener una composición resinosa. Posteriormente, se sometió la composición resinosa a moldeo térmico en una máquina de moldeo con prensa ajustada a 160 °C durante 30 minutos para obtener una lámina de prensa con un espesor de 2 mm. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 4.

50 [Ejemplo 13]

Se preparó una composición resinosa para producir una lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se ajustó la proporción de uso de copolímero O de etileno-1-buteno con respecto a caucho copolimérico etilénico 1 a una proporción de (copolímero O de etileno-1-buteno)/(caucho copolimérico etilénico 1) = 50 partes en masa/50 partes en masa. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados

se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo 14]

- 5 Se preparó una composición resinosa para producir una lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 12, exceptuando que se ajustó la proporción de uso de copolímero O de etileno-1-buteno con respecto a caucho copolimérico etilénico 1 a una proporción de (copolímero O de etileno-1-buteno)/(caucho copolimérico etilénico 1) = 50 partes en masa/50 partes en masa y además se cambió la cantidad de mezcla de DCP a 1,6 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de copolímero O de etileno-1-buteno y de caucho copolimérico etilénico 1. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplo comparativo 15]

- 10 Se preparó una composición resinosa para producir una lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 12 exceptuando que se usó el copolímero P de etileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo Comparativo 14 en lugar del copolímero O de etileno-1-buteno. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Ejemplos comparativos 16 a 18]

- 15 Se preparó una composición resinosa para producir una lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo Comparativo 15 exceptuando que se modificó la proporción de uso de copolímero P de etileno-1-buteno con respecto a caucho copolimérico etilénico 1 a la que se muestra en la Tabla 4. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 4.

[Tabla 4]

	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo Comparativo 18
Copolímero O/Caucho copolimérico 1 (partes en masa/partes en masa)	35/65	50/50	50/50		50/50	0/100	15/85
Copolímero P/Caucho copolimérico 1 (partes en masa/partes en masa)				35/65			
DCP	2	2	1,6	2	2	2	2
TS [MPa]	3,8	4,2	3,1	3,0	3,1	1,7	2,3
EL [%]	630	700	740	640	720	570	590
SWOM 5000 h	+0,3	+0,3	+0,3	+0,3	+0,3	+0,6	+0,5
Porcentaje de EL residual [%]	77	83	88	80	87	61	62
SWOM 2000 h	+0,3	+0,3	+0,3	+0,3	+0,3	+0,6	+0,5
Porcentaje de EL residual [%]	61	63	67	65	68	55	57

[Ejemplo 15]

Se mezclaron de forma suficiente 50 partes en masa de copolímero O de etileno-1-buteno obtenido en el Ejemplo 11, 50 partes en masa de polipropileno (polipropileno de bloques isotáctico que es un copolímero de bloques de propileno-etileno, punto de fusión (Tm): 160 °C, MFR (carga de 2,16 kg, 230 °C): 0,5 g/10 min, contenido de etileno: 10 % en masa, contenido de n-decano soluble: 12 % en masa) y 0,4 partes en masa de DCP (peróxido de dicumilo, fabricado por Kayaku Akuzo Corporation) en un dispositivo de mezcla de Henschel y posteriormente se sometió la mezcla a tratamiento térmico dinámico usando un dispositivo de extrusión de doble husillo (TEX 30 mm) bajo las siguientes condiciones para preparar un elastómero termoplástico.

Condiciones de Tratamiento térmico dinámico:

10 Ajuste de temperatura C1/C2/C3/C4/C5/C6/C7/C8/C9/C10= 140/140/160/180/190/200/200/210/220/220/200 [°C],

Velocidad de rotación del dispositivo de extrusión: 280 rpm, y

Cantidad de extrusión: 10 kg/h

15 A continuación, se sometió el elastómero termoplástico preparado a moldeo térmico en una máquina de moldeo con prensa ajustada a 190 °C durante 4 minutos para obtener una lámina de prensa con un espesor de 2 mm. Se midieron los puntos individuales y los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Ejemplo 16]

20 Se preparó un elastómero termoplástico para obtener una lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 15 excepto que se usaron 40 partes en masa de aceite de parafina (PW-90, fabricada por Idemitsu Kosan Co., Ltd., viscosidad cinética a 40 °C: 95,5 cst) además de 50 partes en masa del copolímero O, 50 partes en masa del polipropileno y 0,4 partes en masa de DCP. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Ejemplo Comparativo 19]

25 Se preparó un elastómero termoplástico para obtener la lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 15 excepto que se usó un caucho copolimérico etilénico 2 (contenido de etileno: 80 % en moles, contenido de dieno: 3,8 % en moles, ML₁₊₄ (100 °C); 70) en lugar de copolímero O de etileno-1-buteno. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Ejemplo Comparativo 20]

30 Se preparó un elastómero termoplástico para obtener la lámina de prensa de la misma forma que en el Ejemplo 16 excepto que se usó un caucho copolimérico etilénico 2 (contenido de etileno: 80 % en moles, contenido de dieno: 3,8 % en moles, ML₁₊₄ (100 °C); 70) en lugar de copolímero O de etileno-1-buteno. Se midieron las propiedades físicas de la lámina de prensa y los resultados se muestran en la Tabla 5.

[Tabla 5]

	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo Comparativo 19	Ejemplo Comparativo 20
Copolímero O de etileno-1-buteno	50	50		
Caucho copolimérico etilénico 2			50	50
Polipropileno	50	50	50	50
DCP	0,4	0,4	0,4	0,4
Aceite de parafina	0	40	0	40
TS (MPa)	14	12	12	10
EL (%)	640	750	600	700
M100	7,2	4,5	7,0	4,5

Aplicabilidad Industrial

Dado que el copolímero etilénico (A) de la presente invención es excelente en cuanto a propiedades de reticulación, se puede usar de forma apropiada para varias aplicaciones de un producto moldeado en el que se requiere una excelente resistencia térmica y dureza.

- 5 Además, el copolímero etilénico de la presente invención se puede mezclar con varias resinas para producir una composición resinosa que presenta propiedades de reticulación mejoradas, y la composición resultante se puede usar para producir varios tipos de productos moldeados sin ninguna limitación.

10 La primera composición copolimérica etilénica se puede usar para el molde por espuma y el producto moldeado esponjoso resultante se puede usar de forma apropiada, por ejemplo, como partes para calzado tales como medias suelas, suelas internas, suelas y similares.

15 Dado que la segunda composición copolimérica etilénica de la presente invención es excelente en cuanto a balance entre estabilidad frente a la intemperie y resistencia mecánica, resulta apropiada para la aplicación en tal como un material de revestimiento para cables eléctricos y similares, y es apropiada para producir un material de revestimiento para cables eléctricos que es un producto moldeado obtenido a partir de la composición y un cable eléctrico provisto de una cubierta para cables eléctricos.

El elastómero termoplástico de la presente invención se puede usar ampliamente como alternativa a EPDM, por ejemplo, se puede usar como materia prima de partes interiores y exteriores para automóviles.

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero etilénico (A) que comprende únicamente etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y que satisface los siguientes requisitos (a), (b) y (c):
 - 5 (a) un contenido de grupos vinilo por cada 1000 átomos de carbono de 0,06 a 1, medido por medio de espectroscopia de absorción infrarroja,
 - (b) un $MFR_{10}/MFR_{2,16}$ de 8,5 o menos, y
 - (c) una densidad de 0,850 a 0,910 g/cm³.
2. El copolímero etilénico (A) de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el copolímero etilénico (A) además satisface el siguiente requisito (d):
 - 10 (d) el caudal en masa fundida (MFR, ASTM D1238) a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg es de 0,01 a 200 g/10 min.
3. Una composición copolimérica etilénica que comprende el copolímero etilénico (A) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 y un copolímero de etileno-monómero polar (B1) en una proporción de 100 a 20 partes en masa de (A) y de 0 a 80 partes en masa de (B1) (con la condición de que el total de (A) y (B1) sea de 100 partes en masa).
 - 15 4. La composición copolimérica etilénica de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el generador de radicales (C) se encuentra presente dentro del intervalo de 0,1 a 2,0 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero de etileno-monómero polar (B1).
 5. La composición copolimérica etilénica de acuerdo con la reivindicación 3 ó 4, en la que el generador de radicales (C) se encuentra presente en el intervalo de 0,1 a 2,0 partes en masa de un agente de formación de espuma (D) dentro del intervalo de 0,1 a 30 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa del copolímero etilénico (A) y del copolímero etileno-monómero polar (B1).
6. Un artículo moldeado esponjoso que comprende ser obtenido mediante formación de espuma por reticulación de la composición copolimérica etilénica de acuerdo con las reivindicaciones 3 y 5.
 - 25 7. El artículo moldeado esponjoso que comprende ser obtenido mediante laminado de una capa formada por uno o más tipos de materias primas que se escogen entre el grupo que consiste en poliolefina, poliuretano, caucho, cuero y cuero artificial y el artículo moldeado esponjoso de acuerdo con la reivindicación 6.
 8. El artículo moldeado esponjoso de acuerdo con la reivindicación 6 ó 7, en el que el artículo moldeado esponjoso es partes para calzado.
9. El artículo moldeado esponjoso de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las partes para calzado son medias suelas, suelas internas o suelas.
 - 30 10. Un procedimiento para producir un artículo moldeado esponjoso, que comprende la formación de espuma por reticulación de la composición copolimérica etilénica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5.
 11. Un procedimiento para producir el artículo moldeado esponjoso, que comprende las etapas de formación de espuma por reticulación de la composición copolimérica etilénica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5 y el moldeo por compresión del artículo esponjoso resultante.
12. Una composición copolimérica etilénica que comprende la composición copolimérica etilénica (A) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 y un copolímero (B2) de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, que presenta un contenido de unidad constitutiva procedente de etileno dentro del intervalo de 50 a 85 % en moles y un contenido de unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado dentro del intervalo de 0,01 a 30 % en moles (con la condición de que el total de la unidad constitutiva derivada de etileno, unidad constitutiva derivada de α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y el contenido de unidad constitutiva derivada de polieno no conjugado sea de 100 % en moles) en una proporción de 100 a 31 partes en masa de (A) y de 0 a 69 partes en masa de (B2) (con la condición de que el total de (A) y (B2) es 100 partes en masa).
 - 40 13. La composición copolimérica etilénica de acuerdo con la reivindicación 12, en la que la carga inorgánica se encuentra presente en el intervalo de 1 a 250 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de copolímero etilénico (A) y copolímero (B2) de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.
 - 45 14. La composición copolimérica etilénica de acuerdo con la reivindicación 12 ó 13, en la que el generador de radicales (C) se encuentra presente en el intervalo de de 0,1 a 15 partes en masa, en base al total de 100 partes en masa de copolímero etilénico (A) y copolímero (B2) de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono.
 - 50 15. La composición copolimérica etilénica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en la que la

viscosidad de Mooney (ML_{1+4}) del copolímero (B2) de polieno no conjugado de etileno- α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono a 100 °C se encuentra dentro del intervalo de 10 a 300.

16. Un artículo moldeado que comprende ser obtenido a partir de la composición copolimérica etilénica de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15.

5 17. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 16, en el que el artículo moldeado se obtiene mediante reticulación de la composición copolimérica etilénica.

18. El artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 16 ó 17, en el que el artículo moldeado es un material de revestimiento para cables eléctricos o una cubierta para cables eléctricos.

10 19. Un cable eléctrico provisto de un material de revestimiento para cables eléctricos y/o una cubierta para cables eléctricos formado por el artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 18.

20. Un elastómero termoplástico que comprende ser obtenido mediante reticulación dinámica de una mezcla que contiene de 10 a 99 partes en masa de copolímero etilénico (A) de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2 y de 90 a 1 parte en masa de polímero propilénico cristalino (B3) (con la condición de que el total de (A) y (B3) sea 100 partes en masa).

15

[Fig.1]

Muestra de producto esponjoso

