

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 449 772**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

B32B 5/18 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08J 9/04 (2006.01)

F16F 7/00 (2006.01)

A43B 13/18 (2006.01)

B32B 21/08 (2006.01)

C08F 297/04 (2006.01)

C08J 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2008 E 08711559 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2138540**

54 Título: **Composición absorbente de impacto**

30 Prioridad:

20.02.2007 JP 2007039103

12.11.2007 JP 2007293346

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

21.03.2014

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)**

**1-105, Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**KUSANOSE, YASUHIRO y
ARAKI, YOSHIFUMI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 449 772 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

Composición absorbente de impacto

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición absorbente de impacto que destaca, tanto por su resistencia al endurecimiento a baja temperatura como por su baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto).

Antecedentes de la técnica anterior

10 Se requiere que los materiales absorbentes de impactos usados en calzados y similares, cumplan todas estas exigencias de propiedades tales como alta resistencia mecánica, resistencia al endurecimiento en climas fríos (resistencia al endurecimiento a baja temperatura), baja gravedad específica y baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto).

15 En años recientes, las resinas tales como poliestireno, polietileno y copolímero de etileno-acetato de vinilo, caucho natural, y elastómeros tales como copolímero de estireno-butadieno y copolímero de acrilonitrilo-butadieno, se han usado como polímeros base para los materiales absorbentes de impacto, aunque estos materiales absorbentes de impacto convencionales no son necesariamente satisfactorios en cuanto a su rendimiento en el uso práctico, y se han propuesto una serie de métodos para mejorar sus propiedades requeridas.

20 Más específicamente, en el Documento de patente 1 se propone un copolímero que comprende un dieno conjugado y un monómero vinilaromático, y que tiene una temperatura pico de la $\tan \delta$ en el intervalo de 20°C a 40°C, como polímero para las espumas absorbentes de impacto. Sin embargo, en este documento de patente no se hace ninguna otra descripción que no sea de la temperatura de la $\tan \delta$. En los ejemplos del Documento de patente 1, sólo se describen copolímeros hidrogenados que tienen una temperatura pico de la $\tan \delta$ de 0°C.

25 En el Documento de patente 2, se propone un copolímero que comprende un dieno conjugado y un monómero vinilaromático, y que tiene una temperatura pico de la $\tan \delta$ de -20°C o superior y un valor pico de la $\tan \delta$ de 0,3 o superior, como polímero para las espumas absorbentes de impacto. Sin embargo, en este documento de patente tan sólo se describe la temperatura pico de la $\tan \delta$ y se muestra meramente los copolímeros hidrogenados que tienen una temperatura pico de la $\tan \delta$ de 27°C en los ejemplos.

30 En el Documento de patente 3, se propone el uso combinado de un copolímero que comprende un dieno conjugado y un monómero vinilaromático, que tiene un pico de la $\tan \delta$ a una temperatura en el intervalo de -20°C a 40°C, y un copolímero que comprende un dieno conjugado y un monómero vinilaromático, que tiene un pico de la $\tan \delta$ a una temperatura en el intervalo de -70°C a -20°C, como polímero para las espumas absorbentes de impacto. Sin embargo, en este documento no se hace ninguna otra descripción que no sea de las temperaturas pico de la $\tan \delta$. En los ejemplos del Documento de patente 3, se proponen los copolímeros cuya temperatura pico de la $\tan \delta$ medida a una frecuencia de 110 Hz es de 5°C (la temperatura pico de la $\tan \delta$ a una frecuencia de 1Hz, como se calculó mediante el método habitual de conversión temperatura-tiempo descrito, por ejemplo, en el Documento no de patente 1, es de 0°C o inferior).

35 En el Documento de patente 4, se proponen los copolímeros que se controlan en la distribución del monómero vinilaromático y cuya temperatura pico de la $\tan \delta$ se especifica que varía de 60°C a 0°C como un intervalo preferido. Sin embargo, en este documento no se hace ninguna otra descripción que no sea de la temperatura pico.

Documento de patente 1: JP-A-05-345833.

Documento de patente 2: JP-A-2003-128870.

40 Documento de patente 3: JP-A-2004-107519.

Documento no de patente 1: Rheology Data Handbook, Maruzen, 2006.

Documento de patente 4: US 2003/0181584.

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

45 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición absorbente de impacto que destaque en todas las propiedades requeridas tales como peso ligero, resistencia al endurecimiento a baja temperatura y baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto).

Medios para resolver el problema

50 Como resultado de estudios sobre copolímeros para resolver los problemas anteriores, los autores de la presente invención encontraron que los problemas anteriores se pueden resolver de manera eficaz, usando un copolímero cuyo valor de la $\tan \delta$ a una temperatura específica y la temperatura pico de la $\tan \delta$ se controlan para que

permanezcan en los intervalos especificados, y este descubrimiento ha acarreado la consecución de la presente invención.

Específicamente, la presente invención es como sigue:

- 5 [1] Una composición absorbente de impacto que comprende un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático, en donde el pico de la $\tan \delta$ del copolímero determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero está en un intervalo de más de 0°C a 20°C, un valor de la $\tan \delta$ del copolímero que es de 0,4 o más en todo el intervalo de temperaturas de 0,5°C a 15°C, y el valor de la $\tan \delta$ del copolímero a 15°C es de 0,5 o más.
- 10 [2] La composición absorbente de impacto según el punto [1] anterior, en donde el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, es un copolímero (que puede haber sido hidrogenado) compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, y/o un copolímero compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un alquileno.
- 15 [3] La composición absorbente de impacto según los puntos [1] ó [2] anteriores, en donde el pico de la $\tan \delta$ determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica (a una frecuencia de 1 Hz) del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático está en un intervalo de temperatura de 0,2°C a 15°C, y el valor de la $\tan \delta$ del copolímero a 15°C es de 0,55 o superior.
- 20 [4] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriores, en donde el valor de la $\tan \delta$ del copolímero determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, es de 0,5 o superior en todo el intervalo de temperatura de 0,5°C a 15°C.
- [5] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [4], en donde un módulo de rigidez G' a -5°C determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, es de 500 MPa o inferior y el módulo de rigidez G' a 40°C es de 4 MPa o inferior.
- 25 [6] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [2] a [5] anteriores, en donde la relación de hidrogenación a dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado pre-hidrogenación en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 5% o más a 97% o menos.
- 30 [7] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [2] a [5] anteriores, en donde la relación de hidrogenación a dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado pre-hidrogenación en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 10% o más a 70% o menos.
- [8] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [7] anteriores, en donde un peso molecular medio en peso del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 50.000 o más a 500.000 o menos.
- 35 [9] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores, en donde el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, comprende al menos un bloque copolimérico compuesto principalmente de alquileno y un compuesto vinilaromático, y/o un bloque copolimérico (S) compuesto principalmente de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático.
- 40 [10] La composición absorbente de impacto según el punto [9] anterior, en donde un contenido de vinilo derivado del dieno conjugado pre-hidrogenación en el bloque copolimérico (S), o una cantidad de que tiene 3 o más átomos de carbono derivada a partir de alquileno está en el intervalo de 5% o más a 60% o menos.
- [11] La composición absorbente de impacto según los puntos [9] ó [10] anteriores, en donde el bloque copolimérico (S) comprende un copolímero compuesto principalmente de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático y tiene dos o más segmentos que difieren en contenido de compuesto vinilaromático, y una diferencia en contenido de compuesto vinilaromático entre cualquiera de los dos segmentos de 5% en peso o más.
- 45 [12] La composición absorbente de impacto según el punto [11] anterior, en donde el bloque copolimérico (S), contiene dos segmentos adyacentes que difieren en contenido de compuesto vinilaromático en 5% en peso o más.
- [13] La composición absorbente de impacto según los puntos [11] ó [12] anteriores, en donde los segmentos que difieren en contenido del compuesto vinilaromático comprenden un segmento (S1) de una composición monomérica que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 25% a 55% en peso, y un segmento (S2) de una composición monomérica que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 55% a 80% en peso, y cantidades de los segmentos S1 y S2 que son cada una del 30% en peso o más, en base al bloque copolimérico (S).
- 50 [14] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [11] a [13] anteriores, en donde el contenido del compuesto vinilaromático en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es superior a 50% en peso.

[18] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] anteriores, que comprende el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático y una resina termoplástica distinta al copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, en donde la relación en peso del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático a la resina termoplástica es de 95/5 a 5/95.

5 [19] La composición absorbente de impacto según el punto [18] anterior, en donde la resina termoplástica es un copolímero que contiene etileno.

[20] La composición absorbente de impacto según el punto [19] anterior, que comprende el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, una resina termoplástica que contiene 50% en peso o más de etileno o un elastómero termoplástico olefínico, y una carga inorgánica.

10 [21] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] ó [18] a [20], que además comprende un agente espumante.

[22] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] ó [18] a [21], que además comprende un agente reticulante.

15 [23] La composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] ó [18] a [22], que tiene una gravedad específica de 0,28 o más a 0,35 o menos, una dureza a 22°C de 47° o más a 53° o menos, una resiliencia al impacto de 14% o menos, y una resistencia al pelado de 27 N/cm o más.

[24] Un calzado en el que se usa la composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] o [18] a [23].

20 [25] Un estratificado obtenido estratificando la composición absorbente de impacto según uno cualquiera de los puntos [1] a [14] ó [18] a [23] y un contrachapado.

Ventajas de la invención

Según la presente invención, es posible proporcionar una composición absorbente de impacto que destaque en todas las propiedades deseadas tales como peso ligero, resistencia al endurecimiento a baja temperatura y baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto). La composición absorbente de impacto de la presente invención se puede utilizar de la manera más ventajosa como un material para calzado, particularmente un material de suela para calzado.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La realización descrita a continuación pretende ilustrar la presente invención, y se debe de entender que la presente invención no se limita sólo a esta realización sino que puede llevarse a cabo de diversas maneras más, sin apartarse de la esencia de la invención.

La composición absorbente de impacto de la presente invención, es una composición absorbente de impacto que comprende un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático, en donde un valor de la $\tan \delta$ a una temperatura específica y una temperatura pico de la $\tan \delta$ del copolímero, se controlan para que permanezcan en los intervalos específicos.

35 Es un requisito del copolímero usado en la presente realización que el pico de la $\tan \delta$ obtenido a partir de una medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1Hz, sea superior a 0°C desde el punto de vista de las propiedades de absorción de impacto y que sea de 20°C o inferior desde los puntos de vista de las propiedades de absorción de impacto y resistencia al endurecimiento a baja temperatura. Más específicamente, el intervalo de temperatura del pico de la $\tan \delta$ es preferiblemente de 1°C a 17°C, más preferiblemente de 2°C a 15°C, aún más preferiblemente de 3°C a 13°C. Si el pico de la $\tan \delta$ es de 0°C o inferior, las propiedades de absorción de impacto tienden a disminuir, y si es superior a 20°C, el endurecimiento a baja temperatura corre el riesgo de producirse y también las propiedades de absorción del impacto tienden a deteriorarse.

45 Con el fin de lograr alta resistencia al endurecimiento a baja temperatura, así como altas propiedades de absorción de impacto en un amplio intervalo de gravedad específica espumante (0,05 a 1,1 g/cm³) o en un amplio intervalo de temperatura de trabajo, el copolímero es preferiblemente de tal modo que su valor de la $\tan \delta$ obtenido a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1Hz, es de 0,4 o superior, preferiblemente de 0,5 o superior, en todo el intervalo de temperatura de 5°C a 15°C, y es más preferiblemente de 0,5 o superior, en todo el intervalo de temperatura de 5°C a 17°C. Si hay un caso en donde el valor de la $\tan \delta$ llega a ser inferior a 0,4 en el intervalo de temperatura de 5°C a 15°C, tiende a ser difícil de mantener las altas propiedades de absorción de impacto en un amplio intervalo de gravedad específica espumante o en un amplio intervalo de temperatura de trabajo.

55 Además, se requiere que el copolímero de la presente invención, desde el punto de vista de las propiedades de absorción de impacto, tenga un valor de la $\tan \delta$ a 15°C obtenido a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica (a 1 Hz) de 0,5 o superior, preferiblemente de 0,55 o superior, más preferiblemente de 0,6 o superior. Si el valor de la $\tan \delta$ a 15°C es inferior a 0,5°C, las propiedades de absorción de impacto tienden a disminuir.

En cuanto al método para controlar el pico de la $\tan \delta$ y el valor de la $\tan \delta$, dicho control se puede efectuar de diversas maneras tales como, por ejemplo, incluyendo un bloque copolimérico aleatorio de dieno conjugado hidrogenado y/o alquileno y un compuesto vinilaromático en la composición absorbente de impacto de la presente realización, o ajustando el contenido o distribución del vinilo derivado del dieno conjugado pre-hidrogenación, cantidad de hidrogenación del dieno conjugado, cantidad o distribución de α -olefina con 3 o más átomos de carbono derivada de alquileno, distribución de peso molecular, y contenido del bloque compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático.

El copolímero usado en la presente realización es uno cuyo módulo de rigidez G' a -5°C obtenido a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1Hz, es preferiblemente de 500 MPa o inferior, y el módulo de rigidez G' a 40°C es preferiblemente de 4 MPa o inferior, desde el punto de vista de las propiedades de absorción de impacto.

Los resultados de la viscoelasticidad dinámica mostrados en la presente invención, son los valores obtenidos cortando la probeta a un tamaño de 10 mm de anchura y 35 mm de longitud, colocando esta probeta en una geometría de tipo retorcida de ARES (nombre comercial, fabricada por TA Instruments Inc.), y midiendo la viscoelasticidad dinámica de la probeta bajo las siguientes condiciones: longitud medida efectiva = 25 mm; deformación = 0,5%; frecuencia = 1 Hz; temperatura = de -50°C a 50°C ; velocidad de calentamiento = $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. La temperatura pico se puede determinar de la medición automática por RSIOrchestrator (nombre comercial, fabricado por TA Instruments Inc.).

El copolímero que contiene compuesto vinilaromático, incluido en la composición absorbente de impacto de la presente realización, no se limita específicamente aunque es preferiblemente un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado y/o un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático y alquileno, en vista de la productividad y facilidad de ajuste del valor de la $\tan \delta$.

Ejemplos de los compuestos aromáticos de vinilo mencionados previamente pueden incluir estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, N,N'-dimetil-p-aminoetilestireno, y N,N'-dietil-p-aminoetilestireno. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Cuanto menor sea la cantidad de compuesto vinilaromático en el copolímero, más preferible será para la reducción del peso de la composición. La gravedad específica del copolímero es preferiblemente de 1,1 o inferior, más preferiblemente 1,00 o inferior, y aún más preferiblemente 0,95 o inferior.

El dieno conjugado mencionado previamente es una diolefina que tiene un par de dobles enlaces conjugados, y ejemplos de los mismos pueden incluir 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, y 1,3-hexadieno. Los más comúnmente usados entre estos dienos están 1,3-butadieno e isopreno. Estos dienos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Entre 1,3-butadieno e isopreno, 1,3-butadieno es preferido desde el punto de vista de la resistencia mecánica. El contenido de 1,3-butadieno en el dieno conjugado es preferiblemente del 80% en peso o superior, más preferiblemente del 90% en peso o superior, aún más preferiblemente del 95% en peso o superior.

El "alquileno" mencionado previamente, se refiere a unidades monoolefinicas tales como unidad de etileno, unidad de propileno, unidad de butileno, unidad de hexileno y unidad de octileno. Entre estas unidades monoolefinicas la unidad de etileno, la unidad de propileno y la unidad de butileno son preferidas por razones económicas. Estas unidades se pueden usar solas o en combinación de dos o más.

Los copolímeros que contienen un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, que se pueden usar en la composición absorbente de impacto en la presente realización, son preferiblemente hidrogenadas en vista de la resistencia a la luz, la resistencia al calor y las propiedades de espumación de la composición obtenida. La relación de hidrogenación no se limita específicamente en la presente realización, aunque desde el punto de vista de la resistencia mecánica, la relación de hidrogenación a dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado en el copolímero pre-hidrogenación es preferiblemente del 97% o inferior, y desde los puntos de vista de la resistencia al calor, la resistencia a la luz y la resistencia a la contracción durante el tiempo de reticulación, la relación de hidrogenación es preferiblemente del 5% o superior. El intervalo de la relación de hidrogenación es más preferiblemente de 5% a 70%, aún más preferiblemente de 10% a 60%, y especialmente más preferiblemente de 15% a 50%.

El contenido de enlaces vinílicos basados en el dieno conjugado en el copolímero y la relación de hidrogenación de la hidrogenación del copolímero, se puede conocer usando un sistema de resonancia magnética nuclear (RMN).

Con respecto al copolímero usado en la composición absorbente de impacto de la presente realización, la microestructura (el contenido de cis, trans y de vinilo) del resto de dieno conjugado pre-hidrogenación se puede cambiar opcionalmente, usando un compuesto polar que se analizará posteriormente. Aunque no se imponen ningunas restricciones definitivas a este respecto, el contenido de enlaces vinílicos en el dieno es preferiblemente del 5% o superior, desde el punto de vista de la productividad, mientras que es preferiblemente del 60% o inferior, desde el punto de vista de la resistencia mecánica de la composición. El contenido de enlaces vinílicos en el dieno se sitúa más preferiblemente en el intervalo de 10% a menos de 50%, aún más preferiblemente en el intervalo de 10% a menos de 30%, y especialmente más preferiblemente en el intervalo de 10% a menos de 20%.

Con el fin de controlar el valor de la $\tan \delta$ a una temperatura específica del copolímero y la temperatura pico de la $\tan \delta$ en un intervalo específico, es preferible incorporar en el copolímero un bloque copolimérico aleatorio de un dieno conjugado hidrogenado y/o alquileno y un compuesto vinilaromático, o incorporar un bloque polimérico compuesto principalmente de isopreno y que tiene una alta relación de 3,4-isopreno y distribución de concentración de 3,4-isopreno, cambiando la temperatura durante la polimerización o añadiendo un disolvente polar por etapas.

Particularmente, desde el punto de vista de proporcionar mayor resistencia mecánica, es preferible incluir al menos uno de los bloques copoliméricos (el cual puede ser hidrogenado, lo mismo en los siguientes) compuesto principalmente de dieno conjugado y/o alquileno y un compuesto vinilaromático. El contenido de compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico es preferiblemente del 40% en peso o superior, más preferiblemente del 50% en peso o superior.

El contenido de compuesto vinilaromático en el copolímero de bloque, usado en la composición absorbente de impacto en la presente realización es preferiblemente del 40% en peso o inferior, desde los puntos de vista de la resistencia al desgarramiento, la resistencia al desgaste, la baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto) y la flexibilidad, mientras que es preferiblemente del 1% en peso o superior, desde los puntos de vista de la productividad y la resistencia al desgarramiento. El contenido es más preferiblemente de 5 a 35% en peso, aún más preferiblemente de 10 a 30% en peso, y especialmente más preferiblemente de 10 a 25% en peso.

En la presente invención el contenido de bloque polimérico de compuesto vinilaromático en el copolímero se define mediante la siguiente fórmula, usando el peso del bloque polimérico de compuesto vinilaromático (excluyendo los polímeros de compuesto vinilaromático con un grado medio de polimerización de aproximadamente 30% o inferior) obtenido a partir del método en el que el copolímero pre-hidrogenación se destruye oxidativamente con un hidroperóxido de butilo terciario con tetraóxido de osmio como catalizador (método descrito por I.M. Kolthoff et al., en *J. Polym. Sci.* p.1.429 (1946), citado en lo sucesivo como "método del tetraóxido de osmio":

Contenido (% en peso) del bloque polimérico de compuesto vinilaromático = (peso del bloque polimérico de compuesto vinilaromático en el copolímero pre-hidrogenación/peso del copolímero pre-hidrogenación) x 100.

El copolímero usado en la composición absorbente de impacto de la presente realización, no está sujeto a ninguna limitación estructural específica. Aunque el copolímero puede ser de cualquier tipo de estructura disponible, éste tiene preferiblemente al menos una de las estructuras seleccionada de las que se muestran a continuación mediante la fórmula general:

(1) H-S

(2) S-H-S

(3) (H-S)_m-X

(4) (H-S)_n-X-(H)_p

(5) (H-S)_n-H

(6) H-(S-E)_n

(7) H-(E-S)_n

(8) E-(S-H)_n-S

(9) H-(E-S)_n-H

(10) (E-S-H)_m-X

(11) (H-E-S)_m-X

(12) (H-S-E)_m-X

(13) (H-E-S-E)_m-X

(en donde, S representa un bloque copolimérico compuesto principalmente de dieno conjugado y/o alquileno y un compuesto vinilaromático, H representa un bloque polimérico compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático, y E representa un bloque polimérico compuesto principalmente de un dieno conjugado y/o alquileno; m representa un número entero de 2 o más, preferiblemente de 2 a 10; n y p representan por separado un número entero de 1 o más, preferiblemente de 1 a 10; y X representa un residuo de agente de acoplamiento o un residuo de agente iniciador polifuncional. La expresión "compuesto principalmente" que usada en la presente realización significa que un porcentaje del 60% en peso o superior, preferiblemente del 80% en peso o superior, aún más preferiblemente del 90% en peso o superior, especialmente más preferiblemente del 95% en peso o superior del bloque copolimérico, está compuesto del material o materiales especificados).

El copolímero usado en la composición absorbente de impacto de la presente realización, tiene una estructura de (H-S)_n-H o (H-S)_m-X desde el punto de vista de la productividad.

La distribución del compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico S compuesto principalmente de un dieno conjugado y/o alquileno y un compuesto vinilaromático (el cual puede citarse en los sucesivos simplemente como "bloque copolimérico (S)") en la anterior fórmula general, no se limita específicamente siempre que se sitúe en el intervalo del contenido definido previamente del compuesto vinilaromático; el compuesto se puede distribuir uniformemente o se puede distribuir gradualmente, o por etapas, o en una forma cóncava o convexa. También, en el bloque copolimérico (S), pueden coexistir varios segmentos que difieren entre sí en contenido de compuesto vinilaromático.

Con el fin de controlar el valor de la $\tan \delta$ del copolímero a una temperatura específica y la temperatura pico de la $\tan \delta$ en un intervalo específico, el bloque copolimérico (S) comprende preferiblemente un copolímero compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, y tiene dos o más segmentos que difieren en contenido de compuesto vinilaromático, y una diferencia de contenido de compuesto vinilaromático entre dos segmentos cualesquiera es preferiblemente del 5% en peso o superior.

El término "segmento" usado en la presente invención, se refiere a una unidad de una cadena polimérica en la que el contenido de compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico (S) es sustancialmente constante, preferiblemente una unidad de una cadena polimérica en la que la variación del contenido de compuesto vinilaromático es inferior a 5% en peso. Dicho segmento se puede formar suministrando un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado en una relación especificada para la polimerización. En caso de que la relación de suministro de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado se variara continuamente, el segmento debe de considerarse como cualquier otro en un punto cuando el contenido de compuesto vinilaromático en la cadena polimérica ha cambiado 5% en peso o más. El contenido de compuesto vinilaromático en el segmento mostrado en la presente invención es el valor promedio en el segmento particular.

El contenido de compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico (S) se puede determinar, analizando los copolímeros individuales que difieren en relación de adición en la polimerización, que han sido extraídos múltiples veces del depósito de polimerización durante la polimerización del bloque copolimérico (S), por medio del espectro de resonancia magnética nuclear (RMN) descrito en los ejemplos proporcionados más adelante. El contenido de compuesto vinilaromático en el bloque copolimérico (S) mostrado en la presente invención, es el valor promedio a una relación especificada de adición en la polimerización.

El bloque copolimérico (S) comprende un copolímero compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, y es preferible que este bloque copolimérico (S) contenga dos segmentos adyacentes que difieran en contenido de compuesto vinilaromático en 5% en peso o más, debido a que en este caso, el valor de la $\tan \delta$ tiende a estar en un intervalo más amplio a una temperatura específica.

Los segmentos mencionados previamente que difieren en contenido de compuesto vinilaromático comprenden un segmento (S1) de una composición monomérica con un contenido de compuesto vinilaromático de 25 a 55% en peso, y un segmento (S2) de una composición monomérica con un contenido de compuesto vinilaromático de 55 a 80% en peso, y S1 y S2 están preferiblemente en una proporción de 30% en peso o mayor con respecto al bloque copolimérico (S), debido a que en este caso, hay una tendencia a mejorar la resistencia al endurecimiento a baja temperatura y las propiedades de absorción de impacto.

Con respecto al copolímero usado en la composición absorbente de impacto de la presente realización, no se imponen limitaciones específicas en la distribución de la hidrogenación de los dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado. Los dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado pueden existir en gran número, en una o más porciones de bloque final molecular del copolímero, dependiendo de la necesidad de proporcionar propiedades específicas como, por ejemplo, alta resistencia mecánica a la composición.

El caudal en masa fundida (medido según la norma JIS K-7210 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) del copolímero usado para la composición absorbente de impacto de la presente realización, está preferiblemente en el intervalo de 0,01 a 60 (unidad de medida: g/10 min) en vista de la conformabilidad de la composición, flexibilidad de las espumas reticuladas, resistencia al desgarramiento, resistencia a la tracción y resistencia a la deformación permanente por compresión. Este caudal en masa fundida es más preferiblemente de 0,1 a 40, aún más preferiblemente de 0,5 a 35, especialmente más preferiblemente de 0,1 a 30.

El peso molecular medio en peso del copolímero usado en la composición absorbente de impacto de la presente realización, es preferiblemente de 50.000 o superior desde los puntos de vista de las propiedades de resistencia mecánica, tales como resistencia a la tracción, resistencia al desgarramiento y resistencia a la deformación permanente por compresión, y es preferiblemente de 50.000 o inferior desde el punto de vista de la conformabilidad. El intervalo del peso molecular medio en peso del copolímero es más preferiblemente de 70.000 a 450.000, aún más preferiblemente de 90.000 a 400.000.

La distribución del peso molecular medio en peso del copolímero usado para la composición absorbente de impacto en la presente realización, se sitúa preferiblemente en el intervalo de 1,01 a 6. Desde el punto de vista de la

conformabilidad de la composición, el intervalo de distribución es preferiblemente de 1,03 a 5,00, más preferiblemente de 1,03 a 2,00.

El peso molecular medio en peso y la distribución de peso molecular del copolímero en la presente realización, se pueden determinar en función del peso molecular reducido de poliestireno medido mediante cromatografía de permeación en gel (LC-10, nombre comercial fabricado por Shimadzu Corp; columnas: TSK gel GMHXL (4,6 mmID x 30 cm), dos columnas; disolvente: tetrahidrofurano).

El contenido del copolímero en la composición absorbente de impacto de la presente realización es preferiblemente del 5% en peso o superior, más preferiblemente del 20% o superior, aún más preferiblemente del 40% en peso o superior, y especialmente más preferiblemente del 60% en peso o superior.

El procedimiento (procedimiento de polimerización) para producir el copolímero de la composición absorbente de impacto de la presente realización, no se limita específicamente; es posible usar, por ejemplo, polimerización de coordinación, polimerización aniónica, polimerización catiónica, y similares. Entre estas, se prefiere la polimerización aniónica debido a una mayor facilidad de control estructural del copolímero.

Los procedimientos conocidos se pueden usar para producir el copolímero mediante polimerización aniónica. Ejemplos de los procedimientos pueden incluir los procedimientos descritos en JP-B-36-19286, JP-B-43-17979, JP-B-46-32415, JP-B-49-36957, JP-B-48-2423, JP-B-48-4106, JP-B-56-28925, JP-B-51-49567, JP-A-59-166518 y JP-A-60-186577.

Con el fin de controlar el valor de la $\tan \delta$ a una temperatura específica y la temperatura pico de la $\tan \delta$ en un intervalo específico, es preferible usar un procedimiento para producir un copolímero que contiene el compuesto vinilaromático de la presente realización por medio de polimerización aniónica, que comprende una etapa de polimerización de un bloque copolimérico (S) compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, en donde la etapa de polimerización de un copolímero o bloques copoliméricos se lleva a cabo suministrando el compuesto vinilaromático y el dieno conjugado a un depósito de polimerización, cambiando la relación entre el compuesto vinilaromático y el dieno conjugado, o dividiendo en porciones una mezcla monomérica que difiere en una relación entre el compuesto vinilaromático y el dieno conjugado en dos o más etapas.

Es más preferible usar un procedimiento, en donde la etapa de polimerización del bloque copolimérico (S) comprende una etapa de suministro del compuesto vinilaromático y un dieno conjugado a un depósito de polimerización, como una mezcla monomérica (M1) que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 25 a 55% en peso, y una etapa de suministro del compuesto vinilaromático y un dieno conjugado a un depósito de polimerización como una mezcla monomérica (M2) que difiere en composición de la mezcla monomérica (M1) y tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 55 a 80% en peso.

Es aún más preferible usar un procedimiento, en donde la diferencia en el contenido del compuesto vinilaromático entre la mezcla monomérica (M1) y la mezcla monomérica (M2) sea de 5% en peso a 30% en peso.

El porcentaje en peso total de la mezcla monomérica (M1) y la mezcla monomérica (M2) en la totalidad de los monómeros suministrados al depósito de polimerización para la polimerización del bloque copolimérico (S) es preferiblemente del 30% en peso o superior. La relación (M1) / (M2) en peso se sitúa en el intervalo de 0,5 a 0,9, y el porcentaje en peso total de (M1) y (M2) es más preferiblemente del 80% en masa o superior.

Los copolímeros usados para la composición absorbente de impacto de la presente realización, incluyen los copolímeros modificados a los que se une al menos un grupo atómico que tiene un grupo funcional. Ejemplos de grupos atómicos que tienen un grupo funcional, incluyen los que contienen al menos un grupo funcional seleccionado de grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos carbonilo, grupos tiocarbonilo, grupos de haluro de ácido, grupos de anhídrido de ácido, grupos de ácido carboxílico, grupos de ácido tiocarbónico, grupos aldehído, grupos tioaldehído, grupos carboxilato, grupos amida, grupos de ácido sulfónico, grupos sulfonato, grupos de ácido fosfórico, grupos fosfato, grupos amino, grupos imino, grupos nitrilo, grupos piridilo, grupos quinolina, grupos epoxi, grupos tioepoxi, grupos sulfuro, grupos isocianato, grupos isotiocianato, grupos de haluro de silicio, grupos alcoxisilicio, grupos de haluro de estaño, grupos alcoxiestaño, grupos fenilestaño, grupos de ácido borónico, bases de ácido borónico, grupos que contienen boro, y similares.

La posición de los grupos funcionales en el copolímero no se limita específicamente; estos se pueden posicionar en la cadena molecular o en el terminal de la cadena molecular, o se puede injertar. La distribución de la concentración de los grupos funcionales en el copolímero tampoco se limita específicamente. Para conocer con detalle el método para la modificación por injerto, véase, por ejemplo, el documento JP-A-62-79211.

El procedimiento para producir un copolímero modificado no tiene limitaciones específicas, y es posible, por ejemplo, usar un procedimiento, en el que la polimerización se lleva a cabo usando un agente iniciador de la polimerización, que tiene un grupo funcional o un monómero insaturado que tiene un grupo funcional, seguida de la hidrogenación (modificación primaria). También, se puede usar un procedimiento en el que la hidrogenación se realiza tras la adición-reacción de un modificador al terminal viviente de un polímero obtenido usando un compuesto de metal alcalino orgánico como un catalizador de polimerización, como se describe en el documento JP-B-4-39495 (patente de EE.UU. 5.115.035). Asimismo, se puede usar un procedimiento en el que inicialmente se hace reaccionar un compuesto de metal alcalino orgánico con un copolímero de bloque (reacción de metalación), y a continuación se

hace reaccionar un modificador, seguido de hidrogenación. Un modificador se puede hacer reaccionar después de la reacción de metalación que sigue a la hidrogenación del copolímero.

5 El grupo hidroxilo o grupo amino puede convertirse en una sal de metal orgánica, dependiendo del tipo de agente modificador usado, en la etapa donde el agente modificador ha reaccionado. En ese caso, esta sal de metal puede devolverse al grupo hidroxilo o grupo amino tratándola con agua o un compuesto que tenga hidrógeno activo, tal como alcohol. Un grupo protector se puede unir al modificador, en cuyo caso el grupo protector se puede retirar durante o después de completarse la hidrogenación.

10 En otro procedimiento para producir un copolímero modificado, un copolímero no modificado o un copolímero modificado primario se puede hacer reaccionar con un compuesto que tiene un grupo funcional (modificación secundaria).

15 En un caso donde el copolímero usado para la composición absorbente de impacto de la presente realización, es un copolímero modificado o copolímero modificado secundario, puesto que el grupo funcional unido al copolímero modificado tiene reactividad con las resinas termoplásticas poliolefínicas que tienen el modificante secundario y/o un grupo funcional, cargas inorgánicas y aditivos que tienen un grupo polar, y el copolímero hidrogenado modificado contiene nitrógeno o átomos de oxígeno o un grupo carbonilo, se produce eficazmente una reacción sinérgica debida a la afinidad física, tal como la hidrogenación entre el grupo mencionado previamente y el grupo polar de la resina termoplástica poliolefínica, carga inorgánica y aditivos que tienen un grupo polar, y esto contribuye a poner de manifiesto el efecto de la presente invención.

20 No se proporciona ninguna limitación en el catalizador de hidrogenación usado para producir un copolímero hidrogenado obtenido por hidrogenación de un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, que se puede usar para la composición absorbente de impacto de la presente realización. Es posible usar los catalizadores de hidrogenación convencionales, tales como (1) catalizadores de hidrogenación heterogéneos de tipo soportados formados de metales, tales como Ni, Pt, Pd, o Ru sobre carbono, sílice, alúmina, tierras diatomáceas o similares; (2) los denominados catalizadores de hidrogenación de tipo Ziegler, que usan una sal de ácido orgánico de Ni, Co, Fe, Cr o similares o una sal de metal de transición tal como sal de acetilacetona y un agente reductor tal como organoaluminio; y (3) catalizadores de hidrogenación homogéneos tales como los denominados complejos organometálicos tales como los compuestos organometálicos de Ti, Ru, Rh, Zr o similares. Más específicamente, se pueden usar catalizadores hidrocarbonados tales como los descritos en los documentos JP-B-42-8704, JP-B-43-6636, JP-B-63-4841, JP-B-1-37970, JP-B-1-53851 y JP-B-2-9041. Un ejemplo preferido de dichos catalizadores de hidrogenación es una mezcla de un compuesto titanoceno y/o un compuesto organometálico reductor.

30 En la presente realización, la reacción de hidrogenación se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo generalmente de 0 a 200°C, preferiblemente de 30 a 150°C. La presión del hidrógeno usado para la reacción de hidrogenación es generalmente de 0,1 a 15 MPa, preferiblemente de 0,2 a 10 MPa, más preferiblemente de 0,3 a 5 MPa. El tiempo de reacción de la hidrogenación es generalmente de 3 minutos a 10 horas, preferiblemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación se puede realizar mediante un procedimiento por lotes, un procedimiento continuo o una combinación de ambos procedimientos.

40 La disolución copolimérica obtenida de la manera descrita previamente, se trata conforme se requiere para retirar los residuos del catalizador, y a continuación se separa el polímero hidrogenado de la disolución. Para separar el disolvente se pueden usar, por ejemplo, los siguientes métodos: Un disolvente polar que sirve como un disolvente pobre para el copolímero producido, tal como acetona o un alcohol, se añade a la disolución de reacción tras la hidrogenación para provocar la precipitación del polímero y se recupera el precipitado; la disolución de reacción se vierte sobre agua caliente con agitación, y después de retirar el disolvente mediante separación por evaporación, se recupera el producto; la disolución copolimérica se calienta directamente para evaporar el disolvente. Diversos tipos de estabilizantes, tales como estabilizante fenólico, estabilizante basado en fósforo, estabilizante basado en azufre y estabilizante basado en amina se pueden añadir al copolímero usado para la composición absorbente de impacto de la presente invención.

50 En la presente realización, una composición absorbente de impacto que contiene el copolímero que es adecuada para producir las espumas reticuladas se pueden obtener, combinando un copolímero (que incluye un copolímero modificado o un copolímero modificado secundario) con una resina termoplástica que no sea el copolímero o elastómero termoplástico olefínico anteriormente mencionados. La relación en peso del copolímero a la resina termoplástica que no sea el anterior copolímero y/o elastómero termoplástico es preferiblemente de 95/5 a 5/95, más preferiblemente de 95/5 a 40/60, aún más preferiblemente de 95/5 a 60/40. Cuando la relación del copolímero a la resina termoplástica distinta al copolímero anterior se sitúa dentro del intervalo definido previamente, es posible obtener un producto reticulado o una espuma reticulada que tiene alta resistencia a la desgarramiento, resistencia a la deformación permanente por compresión y baja resiliencia al impacto.

60 En la presente realización, cuando el copolímero es un copolímero modificado, es posible obtener una composición absorbente de impacto que contiene el copolímero, que comprende un copolímero modificado y un agente modificador secundario con un contenido de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,02 a 10 partes en peso, más preferiblemente de 0,05 a 7 partes en peso, por 100 partes en peso de la composición de resina termoplástica que no sea el copolímero anterior.

Ejemplos de resina termoplástica y elastómero termoplástico olefínico pueden incluir polietileno; copolímeros de etileno y otros monómeros copolimerizables con etileno, que tienen un contenido de etileno del 50% en peso o superior, tales como copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-propileno-butileno, copolímero de etileno-butileno, copolímero de etileno-hexeno, y copolímero de etileno-octeno. Algunos de estos copolímeros están comercialmente disponibles con los nombres comerciales Tafmer (Mitsui Chemicals Inc.), Engage (Dow Chemical Company), Infuse (Dow Chemical Company) y Milastomer (Mitsui Chemicals Inc.). También, es posible usar copolímero de etileno-acetato de vinilo y sus hidrolizados; copolímeros de etileno y ésteres acrílicos, que son ésteres de alcoholes que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 24 o alcohol glicidílico y ácidos acrílicos, tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de butilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, etc.; copolímeros de etileno y ésteres metacrílicos que son ésteres de alcoholes que tienen un número de átomos de carbono de 1 a 24, o alcohol glicidílico y ácidos metacrílicos, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de pentilo, metacrilato de hexilo, etc.; polímeros de polietileno, tales como ionómero de etileno-ácido acrílico y polietileno clorado; polipropileno; copolímeros de propileno y otros monómeros copolimerizables con propileno que tienen un contenido de propileno del 50% en peso o superior, tales como copolímero de propileno-etileno, copolímero de propileno-etileno-butileno, copolímero de propileno-butileno, copolímero de propileno-hexeno, y copolímero de propileno-octeno; copolímeros de propileno y los ésteres acrílicos mencionados previamente; copolímeros de propileno y los ésteres metacrílicos mencionados previamente; polímero de polipropileno tal como polipropileno clorado; copolímero olefínico cíclico tal como polímero de etileno-norborneno; polímeros de polibutileno, y similares.

Ejemplos de resinas termoplásticas distintas a las resinas termoplásticas poliolefínicas mencionadas previamente, pueden incluir resinas de copolímero de bloque de compuestos de dieno conjugado y de compuestos aromáticos de vinilo, polímeros de los compuestos aromáticos de vinilo mencionados previamente, resinas copoliméricas de los compuestos aromáticos de vinilo mencionados previamente y otros monómeros de vinilo, por ejemplo, etileno, propileno, butilenos, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acetato de vinilo, ácido acrílico y ésteres acrílicos, tales como acrilato de metilo, ácido metacrílico y ésteres metacrílicos, tales como metacrilato de metilo, acrilonitrilo y metacrilonitrilo y similares, resinas estirénicas modificadas con caucho (HIPS), resinas de copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), resinas de copolímero de éster metacrílico-butadieno-estireno (MBS), y similares.

Ejemplos de las resinas termoplásticas mencionadas previamente también incluyen policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, resinas de policloruro de vinilo, resinas de poliacetato de vinilo y sus hidrolizados, polímeros de ácidos acrílicos y sus ésteres o amidas, polímeros de ácidos metacrílicos y sus ésteres o amidas, resinas de poliácido, polímeros de acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo, y resinas de nitrilo que son los copolímeros con otros monómeros copolimerizables, que contienen los monómeros de acrilonitrilo citados previamente en una cantidad del 50% en peso o superior.

Ejemplos de las resinas termoplásticas mencionadas previamente incluyen además resinas de poliamina, tales como naylor-46, naylor-6, naylor-66, naylor-610, naylor-11, naylor-12, copolímero de naylor-6/naylor-12, resinas de poliéster, resinas de poliuretano termoplástico, polímeros de tipo policarbonato, tales como carbonato de poli-4,4'-dioxidifenil-2,2'-propano, polisulfonas termoplásticas, tales como poliétersulfona y polialilsulfona, resinas de polioximetileno, resinas de polifenilén éter, tales como poli(2,6-dimetil-1,4-fenilén)éter, resinas de poli(sulfuro de fenileno), tales como poli(sulfuro de fenileno) y poli(sulfuro de 4,4'-difenileno), resinas de polarilato, polímeros o copolímeros de poliéter cetonas, resinas de policetonas, resinas de flúor, polímeros de polioxibenzolo, resinas de poliamida, y resinas de polibutadieno, tales como 1,2-polibutadieno y trasnopolibutadieno.

Entre estas resinas termoplásticas y elastómeros termoplásticos olefínicos, las resinas de polietileno, especialmente el copolímero de etileno-acetato de vinilo y copolímero de etileno- α -olefina, son preferidos debido a su excelente capacidad de reticulación. Estos copolímeros pueden ser aleatorios o de bloque. Desde el punto de vista de la conformabilidad, son preferidos los polímeros que tienen una estructura ramificada en las moléculas, tales como copolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno-butileno y copolímero de etileno-octeno. Estas resinas termoplásticas se pueden usar solas o como una combinación de dos o más. El caudal en masa fundida de estas resinas termoplásticas (medido según la norma JIS K-7210 a 190°C bajo una carga de 2,16 kg) se mantiene preferiblemente dentro del intervalo de 0,1 a 100 g/10 min.

Se puede emplear cualquiera de los procedimientos convencionales conocidos, tales como polimerización de transición, polimerización radical y polimerización iónica, para la polimerización de las resinas termoplásticas y elastómeros termoplásticos olefínicos anteriores. El peso molecular medio numérico de estas resinas termoplásticas es generalmente de 1.000 o superior, preferiblemente de 5.000 a 5.000.000, más preferiblemente de 10.000 a 1.000.000. También, estas resinas termoplásticas se pueden modificar con antelación.

La composición absorbente de impacto en la presente realización, se puede mezclar con un polímero similar al caucho exclusivo del copolímero usado en la presente realización. Ejemplos de polímeros similares al caucho que se pueden usar en la presente invención, pueden incluir caucho de butadieno y su producto de hidrogenación, caucho de estireno-butadieno y su producto de hidrogenación, caucho de isopreno, caucho de acrilonitrilo-butadieno y su producto de hidrogenación, elastómeros olefínicos, tales como caucho de cloropreno, caucho de etileno-propileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de etileno-buteno-dieno, caucho de etileno-buteno, caucho de etileno-hexeno y caucho de etileno-octeno, caucho de butilo, caucho de butilo bromado, caucho acrílico, caucho de flúor,

caucho de silicona, caucho de polietileno clorado, caucho de epiclohidrina y caucho de copolímero de nitrilo α,β -insaturado-éster acrílico-dieno conjugado.

5 Los ejemplos de polímeros similares al caucho mencionados previamente también incluyen caucho de uretano, caucho de polisulfuro, elastómeros de estireno, tales como copolímero de bloque estireno-butadieno y su producto de hidrogenación, copolímero de bloque estireno-isopreno y su producto de hidrogenación, al igual que caucho natural. Estos polímeros similares al caucho pueden ser cauchos modificados proporcionados con grupos funcionales. También, se pueden modificar con antelación. Entre estos polímeros, el caucho de butilo y el caucho de butilo bromado son preferidos en vista de las propiedades de absorción de impacto.

10 Aparte del copolímero en la presente realización, es posible incorporar un agente de ablandamiento conforme se requiera para mejorar la procesabilidad. Aceites minerales, o agentes de ablandamiento sintéticos líquidos o de bajo peso molecular, son preferidos para usar en la presente realización. Especialmente, los agentes ablandadores basados en aceite mineral para caucho, que se denominan aceite de proceso o aceite extendedor usado para ablandar, aumentar el volumen y mejorar la procesabilidad del caucho, son las mezclas de anillos aromáticos, anillos nafténicos y cadenas parafínicas, y de estos agentes ablandadores, aquellos en los que el número de átomos de carbono de las cadenas parafínicas representa el 50% o más del número total de átomos de carbono se denominan de tipo parafina, aquellos en los que el número de átomos de carbono de los anillos nafténicos representa de 30 a 15 45% del número total de átomos de carbono se denominan de tipo nafteno y aquellos en los que el número de átomos de carbono de grupo aromático excede el 30% se denominan de tipo grupo aromático. Los agentes ablandadores usados en la presente invención, son preferiblemente de tipo nafteno y/o de tipo parafina.

20 Como agentes ablandadores sintéticos se pueden usar polibuteno, polibutadieno de bajo peso molecular, parafina líquida y similares, aunque los agentes ablandadores basados en aceite mineral mencionados previamente para caucho se usan preferiblemente en la presente realización. Dicho agente ablandador se mezcla en una cantidad en del intervalo de 0 a 200 partes en peso, preferiblemente de 0 a 100 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero.

25 Aparte del copolímero en la presente realización, es también posible usar adicionalmente un copolímero que tenga un pico de la $\tan \delta$ a 0°C o inferior en una cantidad de 80 partes en peso o inferior por 100 partes en peso del copolímero para mejorar las propiedades de procesabilidad o endurecimiento a baja temperatura. Desde el punto de vista de la resistencia mecánica o la absorción de impacto, la cantidad de dicho copolímero aditivo es preferiblemente del 50% en peso o inferior, más preferiblemente del 30% en peso o inferior.

30 La composición absorbente de impacto de la presente realización, se puede mezclar con una serie de aditivos opcionalmente además del copolímero.

Los tipos de aditivos a usar no se limitan específicamente, siempre que sean del tipo usado comúnmente para mezclar en las resinas termoplásticas o polímeros similares al caucho. Ejemplos de dichos aditivos pueden incluir 35 cargas inorgánicas, tales como sílice, talco, mica, calcio, silicato, hidrotalcita, caolín, tierras diatomáceas, grafito, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio y sulfato de bario, cargas orgánicas como, por ejemplo, negro de carbono.

Ejemplos de aditivos incluyen además lubricantes, tales como ácido esteárico, ácido behénico, estearato de cinc, estearato de calcio, estearato de magnesio y etilenbisestearoamida, agentes antiadherentes, organopolisiloxano, 40 plastificantes tales como aceites minerales, antioxidantes tales como antioxidantes fenólicos impedidos, y estabilizantes al calor basados en fósforo, basados en azufre, basados en amina, estabilizantes a la luz basados en aminas impedidas, absorbedores de rayos ultravioleta basados en benzotriazol, retardantes de llamas, agentes antiestáticos, refuerzos tales como fibra orgánica, fibra de vidrio, fibra de carbono y triquitos metálicos, colorantes tales como óxido de titanio, óxido de hierro, negro de carbono, y otros materiales tales como se muestran en "Rubber and Plastic Compounded Drugs" (recopilado por Rubber Digest Ltd.).

45 La composición absorbente de impacto de la presente realización, es preferiblemente una composición absorbente de impacto espumada, en vista de sus propiedades de absorción de impacto, y se usa preferiblemente como un absorbedor de impacto espumado.

El procedimiento para producir la composición absorbente de impacto en la presente realización no se limita 50 específicamente, y se pueden usar varios procedimientos conocidos. Para mezclar la composición, es posible usar, por ejemplo, un método de mezclamiento en masa fundida usando dispositivos mezcladores corrientes, tales como molino de rodillo, mezclador Banbury, extrusor de un único husillo, extrusor de doble husillo, extrusor de múltiples husillos y co-amasador, y un método en el que tras disolverse o dispersarse los componentes, el disolvente se retira mediante calor. En la presente invención, el método de mezclamiento en masa fundida usando una extrusora es preferido en vista de la productividad y el buen rendimiento del mezclamiento.

55 El procedimiento para obtener una espuma reticulada en la presente realización no se limita específicamente, y se pueden usar los procedimientos conocidos. Son preferidos un método de formación de espuma por extrusión, método de formación de espuma por compresión o método de formación de espuma por inyección, en vista de la consecución de una elevada resistencia mecánica. El producto en forma de espuma se puede comprimir a una determinada gravedad específica, por medio de una prensa caliente u otros medios adecuados.

En la presente realización, los métodos químicos y físicos están disponibles para producir la espuma, según cualquiera de los cuales es posible formar y distribuir las espumas en el interior del material producido añadiendo un agente espumante, bien sea químico o físico, o bien sea orgánico o inorgánico. Un material espumado reticulado producido de este modo, es característicamente de peso ligero y flexible, y también presenta excelente resistencia al desgarramiento, resistencia a la deformación permanente por compresión, baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto) y resistencia al desgaste, de manera que este material tiene una particularmente útil aplicación como material de suela para calzado.

Ejemplos de agentes espumantes inorgánicos pueden incluir bicarbonato de sodio, carbonato de amonio, bicarbonato de amonio, nitrito de amonio, compuestos de azida, borohidruro de sodio, y metales en polvo. Ejemplos de agentes espumantes orgánicos pueden incluir azodicarbonamida, azobisforfamide, azobisisobutironitrilo, azodicarboxilato de bario, N,N'-dinitrosopentametenetetramina, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, bencenosulfonilhidrazida, p-toluenosulfonilhidrazida, p,p'-oxibisbencenosulfonilcarbazona, y p-toluenosulfonilsemicarbazida.

Ejemplos de agentes espumantes físicos pueden incluir hidrocarburos, tales como pentano, butano y hexano, hidrocarburos halogenados tales como cloruro de metilo y cloruro de metileno, gases tales como nitrógeno y aire, e hidrocarburos fluorados tales como triclorofluorometano, diclorodifluorometano, triclorotrifluorometano, clorodifluorometano e hidrofluorocarbono. Estos agentes espumantes se pueden usar como una combinación de dos o más de cualquiera de ellos. La cantidad de agente espumante mezclado es generalmente de 0,1 a 8 partes en peso, preferiblemente de 0,3 a 6 partes en peso, más preferiblemente de 0,5 a 5 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero y la resina termoplástica combinados.

Como agentes reticulantes, se pueden usar agentes de formación de radicales, tales como peróxidos orgánicos y compuestos azoicos, compuestos oxima, compuestos nitrosos, compuestos de poliamina, azufre y compuestos de azufre. Los compuestos que contienen azufre incluyen monocloruro de azufre, dicloruro de azufre, compuestos de disulfuro y compuestos de polisulfuro de alto peso molecular. El agente reticulante se usa en una cantidad generalmente de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 15 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero y la resina termoplástica combinados.

Ejemplos de peróxidos orgánicos pueden incluir 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)hexina-3,1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(terc-butilperoxi) valerato de n-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, perobenzoato de terc-butilo, carbonato de butilperoxiisopropilo, peróxido de diacetilo, peróxido de laurilo y peróxido de terc-butilcumilo.

Entre estos peróxidos orgánicos, peróxido de dicumilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(terc-butilperoxi)hexina-3,1,3-bis(terc-butilperoxiisopropil)benceno, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(terc-butilperoxi) valerato de n-butilo y peróxido de di-terc-butilo, son preferidos en vista de la estabilidad al mal olor y al quemado.

Al reticular la composición por medio de un peróxido orgánico como se ejemplificó anteriormente, se puede usar un asistente de reticulación en combinación con un peróxido orgánico. Ejemplos de asistentes de reticulación pueden incluir asistentes de reticulación de peróxido, tales como azufre, p-quinonadioxima, p,p'-dibenzoilquinonadioxima, N-metil-N-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina y trimetilolpropano-N,N'-m-fenilenodimaleimida; monómeros polifuncionales de metacrilato, tales como divinilbenceno, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, dimetacrilato de etilen-glicol, dimetacrilato de dietilen-glicol, dimetacrilato de poli(etilen-glicol), trimetacrilato de trimetilolpropano y metacrilato de alilo; y monómeros vinílicos polifuncionales, tales como butilato de vinilo y estearato de vinilo. Dicho agente asistente de reticulación se usa en una relación generalmente de 0,01 a 20 partes en peso, preferiblemente de 0,1 a 15 partes en peso, por 100 partes en peso del copolímero y la resina termoplástica combinados.

Cuando la reticulación (curado de azufre) se realiza usando azufre o un compuesto que contiene azufre como se ejemplificó previamente, se puede usar un acelerador de curado, tal como de tipo sulfenamida, de tipo guanidina, de tipo tiuram, de tipo aldehído-amina, de tipo aldehído-amonio, de tipo tiazol, de tipo tiourea y de tipo ditiocarbamato, como asistente de reticulación (acelerador de curado) en la cantidad necesaria. Además, también se pueden usar flor de cinc, ácido esteárico, o similares, en la cantidad necesaria como asistentes de reticulación (acelerador de curado).

La composición absorbente de impacto en la presente realización, se puede reticular mediante un método usado comúnmente para obtener una composición reticulada o una espuma reticulada. Por ejemplo, la composición se reticula a una temperatura de 80 a 200°C, preferiblemente de 100 a 180°C. En la presente realización, es posible usar una composición copolimérica reticulada mediante los métodos de reticulación por iones metálicos, reticulación por silano o reticulación por resina, o una composición copolimérica reticulada a través de medios de reticulación físicos, tales como radiación o rayos de electrones, o mediante reticulación por agua, después de moldearse la composición mediante moldeo por extrusión o por inyección.

Es también posible usar una composición elastomérica termoplástica como composición absorbente de impacto, obtenida sometiendo al menos un copolímero de la presente invención y una resina que no tiene capacidad de

reticulación radical, a una operación de reticulación dinámica en presencia de un iniciador de radicales conforme se mezcla en fundido los materiales en una extrusora.

5 La composición absorbente de impacto en la presente realización, es una espuma ligera de peso que tiene una gravedad específica de 0,40 o inferior, y tiene excelente resistencia al endurecimiento a baja temperatura, propiedades de absorción de impacto y propiedades mecánicas. La composición absorbente de impacto de la presente realización, es preferiblemente una que tiene una gravedad específica de 0,35 o inferior, una dureza a 22°C de 47° a 53°C, una resiliencia al impacto de 14% o inferior, y una resistencia al pelado de 27 N/cm o superior. En cuanto a la gravedad específica de la composición, esta se sitúa preferiblemente en el intervalo de 0,28 a 0,35.

10 La composición absorbente de impacto en la presente realización, comprende un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático como se citó previamente, una resina termoplástica que contiene etileno en una cantidad de 50% en peso o superior, o un elastómero termoplástico olefínico, y una carga inorgánica, y es más preferible que esta composición tenga una gravedad específica de 0,28 a 0,35, una dureza a 22°C de 47° a 53°C, una resiliencia al impacto de 14% o inferior, y una resistencia al pelado de 27 N/cm o superior.

15 La composición absorbente de impacto de la presente realización, se puede usar como un material estratificado en combinación con un contrachapado. Esta composición absorbente de impacto y sus materiales estratificados se pueden usar de modo práctico como láminas o diversos tipos de artículos moldeados. Por ejemplo, se pueden usar como materiales de construcción en suelos, paredes, techos, ventanas tipo guillotina, persianas, puertas, paredes insonorizadas, tejados, inhibidores de vibraciones, amortiguadores, tuberías de suministro de agua, tuberías de drenaje, etc.; película amortiguadora de vibraciones, lámina inhibidora de vibraciones, tapete a prueba de vibraciones, y otras láminas, tapetes y películas para prevenir caídas; medios para reducir sonidos desagradables o resonantes generados por dispositivos acústicos, tales como plato giratorio de discos, reproductor de CD, soporte de micrófono, borde del cono de altavoz, reproductor/grabador de radio-casete, minidisco, etc.; dispositivos OA, tales como maquina copiadora, fax, impresora, etc.; dispositivos de transferencia de información, tales como teléfonos móviles, ordenador portátil, etc.; medios para reducir o amortiguar sonidos desagradables o resonantes generados por el funcionamiento de motores de electrodomésticos tales como TV, refrigerador, unidad externa de aire acondicionado, sonidos en conductos, etc., y dispositivos para disminuir ruidos en salas de máquinas o en el interior de automóviles. Particularmente, debido a sus altas propiedades de absorción de impacto, esta composición es adecuada para usar como productos espumados materiales absorbentes de impacto, tales como suelas para calzados, láminas, tapetes y películas para prevención de caídas, y similares. La composición es también adecuada para usar como lámina amortiguadora o absorbidora de sonido para tuberías de suministro y drenaje de agua.

Entre estas aplicaciones, la composición absorbente de impacto de la presente realización, la cual es una espuma reticulada, es adecuada para usar como material para calzado, particularmente material de suela para calzado y similares.

Ejemplos

35 La presente invención se describe con mayor detalle a continuación con respecto a los Ejemplos de medición, Ejemplos prácticos de la invención y Ejemplos comparativos, aunque se debe de entender que la presente invención no se limita a estos ejemplos.

Métodos de medición

A) Determinación de las características y propiedades físicas del polímero

40 Las características y propiedades físicas del polímero se determinaron de la siguiente manera.

1) Contenido de estireno, cantidad de enlaces vinílicos del dieno conjugado, y relación de hidrogenación de dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado.

45 Las cantidades de unidades de monómero vinilaromático, de unidades de enlace 1,4 y unidades de enlace 1,2 de butadieno, y unidades de etileno y unidades de butileno se determinaron por medio de análisis espectral de resonancia magnética nuclear (RMN).

Las mediciones se realizaron mediante un espectrómetro JNM-LA400 (nombre comercial, fabricado por JEOL Ltd.) usando cloroformo deuterado como disolvente, en las siguientes condiciones: concentración de la muestra = 50 mg/ml; frecuencia de medición = 400 MHz; estándar de cambio químico = TMS (tetrametilsilano); retardo del pulso = 2,904 seg.; número de barridos = 64 veces; anchura del pulso = 45°; y temperatura de medición = 26°C.

50 2) Determinación del contenido de bloque de poliestireno

Usando un copolímero pre-hidrogenación, se midió su contenido de bloque de poliestireno por medio de un método de oxidación de tetróxido de osmio descrito por I.M. Kolthoff, et al., en *J. Polym. Sci.* p. 1.429, (1946). Para la descomposición del copolímero, se usó una disolución de 0, 1 g de ácido ósmico en 125 ml de butanol terciario.

3) Determinación del peso molecular medio en peso y la distribución del peso molecular

En la presente invención, el peso molecular medio en peso del copolímero y su distribución de peso molecular se determinaron en función del peso molecular reducido del poliestireno, usando poliestireno comercial estándar por medio de cromatografía de permeabilidad en gel (GPC) con un cromatógrafo LC-10 (marca comercial, fabricado por Shimadzu Corp.); columna: TSK gel GMNXL (4, 6 mm ID x 30 cm), dos columnas; disolvente: tetrahidrofurano). La distribución de peso molecular se determinó como una relación del peso molecular medio en peso obtenido con respecto al peso molecular medio en número.

4) Determinación de la relación de acoplamiento

La relación de acoplamiento se determinó a partir del área del pico de la distribución de peso molecular determinada por GPC antes del acoplamiento y su área del pico después del acoplamiento.

B) Preparación del catalizador de hidrogenación

El catalizador de hidrogenación I, usado para la reacción de hidrogenación se preparó por medio del siguiente método:

A un recipiente de reacción con reemplazo de nitrógeno, se suministró 1L de ciclohexano seco y purificado, a lo que se añadió 100 mmol de dicloruro de bis (η^5 -ciclopentadienil) titanio, y a continuación se añadió además una disolución de n-hexano que contenía 200 mmol de trimetilaluminio con suficiente agitación, para llevar a cabo la reacción a temperatura ambiente durante aproximadamente 30 días.

C) Preparación de los copolímeros

Polímero 1

Se preparó un copolímero de bloque de la siguiente manera, usando un agitador con un volumen interno de 10 L y un reactor de tipo depósito encamisado.

Se suministró una cantidad predeterminada de ciclohexano, y tras ajustar la temperatura a 70°C, se suministró n-butillitio al reactor desde su parte inferior de modo que su cantidad llegaría a ser de 0,10 partes en peso, en base al peso de todos los monómeros (cantidad total de un monómero de butadieno y un monómero de estireno suministrada al reactor). Posteriormente, se añadió una disolución de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina en ciclohexano, de modo que la cantidad N,N,N',N'-tetrametiletildiamina llegaría a ser de 0,45 equivalentes en moles a 1 mol de n-butillitio, y a continuación, se suministró una disolución de ciclohexano que contenía 17 partes en peso de estireno para la primera etapa (concentración de monómero: 24% en peso) como un monómero durante un período de aproximadamente 10 minutos, y se ajustó la temperatura interna del reactor a aproximadamente 70°C. Tras detener el suministro, la reacción se continuó durante 15 minutos más mientras se ajustaba la temperatura interna del reactor a 70°C. A continuación, se suministró constantemente una disolución de ciclohexano que contenía 42 partes en peso de butadieno y 41 partes en peso de estireno para la segunda etapa (concentración de monómero: 24% en peso) al reactor a una velocidad constante durante un período de 60 minutos, ajustándose la temperatura interna del reactor durante dicho período para que permaneciera en un intervalo de 70 a 80°C. Tras detener el suministro, la reacción se continuó durante 10 minutos más mientras se ajustaba la temperatura interna del reactor a un intervalo de 70°C a 80°C.

Tras completarse la polimerización, se añadió una disolución de etil benzoato en ciclohexano de manera que la cantidad de agente de acoplamiento bifuncional etil benzoato llegaría a ser de 0,65 equivalentes en moles a 1 mol de n-butillitio, permitiendo que la reacción continuara durante 10 minutos mientras se ajustaba la temperatura interna del reactor a 70°C. Un análisis del copolímero obtenido a partir de la polimerización de acoplamiento por lotes mostró que el contenido de estireno fue de 58% en peso, el contenido de bloque de poliestireno fue de 19% en peso, la cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno fue de 29% en peso, la relación de acoplamiento fue de 65%, el peso molecular medio en peso fue de 180.000, y la distribución de peso molecular fue de 1,71. A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación I mencionado previamente, al copolímero obtenido de la polimerización de acoplamiento por lotes en una cantidad de 100 ppm como titanio, por 100 partes en peso del copolímero no hidrogenado, y la mezcla se sometió a la reacción de hidrogenación bajo una presión de hidrógeno de 0,7 MPa a 65°C. Al terminar la reacción, se añadió octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato como un estabilizante en una cantidad de 0,25 partes en peso, por 100 partes en peso del polímero para obtener un copolímero (Polímero 1).

La relación de hidrogenación del Polímero 1 fue 33%.

Polímero 2

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el caso de la preparación del Polímero 1, con 25 partes en peso de estireno para la primera etapa y 38 partes en peso de butadieno y 37 partes en peso de estireno para la segunda etapa, cambiando la cantidad de monómeros y las cantidades de litio y de amina.

Un análisis del copolímero (Polímero 2) obtenido por medio de la polimerización mostró los siguientes resultados: contenido de estireno = 62% en peso; contenido de bloque de poliestireno = 27% en peso; cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno = 31% en peso; relación de acoplamiento = 64%; peso molecular medio en peso = 190.000; distribución de peso molecular = 1,75; relación de hidrogenación = 38%.

5 Polímero 3

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el caso de la preparación del Polímero 1, alimentándose n-butillitio al reactor desde su parte inferior de modo que la cantidad de n-butillitio llegaría a ser de 0,70 partes en peso, en base al peso de todos los monómeros, y a continuación se suministró una disolución de N,N,N',N'-tetrametilendiamina en ciclohexano, de modo que la cantidad de N,N,N',N'-tetrametilendiamina llegaría a ser de 0,4 moles por 1 mol de n-butillitio. Posteriormente, se suministró una disolución de ciclohexano que contenía 10 partes en peso de estireno para la primera etapa como un monómero durante aproximadamente 5 minutos, y se ajustó la temperatura interna del reactor a aproximadamente 70°C. Tras detener el suministro, la reacción se continuó durante 15 minutos más mientras se ajustaba la temperatura interna del reactor a 70°C. A continuación, se suministró constantemente una disolución de ciclohexano que contenía 17 partes en peso de butadieno y 10 partes en peso de estireno para la segunda etapa al reactor a una velocidad constante durante un período de 20 minutos, ajustándose la temperatura interna del reactor durante dicho período para que permaneciera en un intervalo de 70 a 80°C. Tras detener el suministro, la reacción se dejó que continuara durante 5 minutos más, controlándose la temperatura interna del reactor en el intervalo de 70°C a 80°C. Posteriormente, se suministró constantemente una disolución de ciclohexano que contenía 20 partes en peso de butadieno y 35 partes en peso de estireno para la tercera etapa al reactor a una velocidad constante durante un período de 40 minutos, ajustándose la temperatura interna del reactor durante dicho período para que permaneciera en un intervalo de 70 a 80°C, y tras detener el suministro, la reacción se continuó durante 10 minutos más mientras se ajustaba la temperatura interna del reactor a un intervalo de 70 a 80°C. Por último, se suministró de forma constante una disolución de ciclohexano que contenía 8 partes en peso de estireno para la cuarta etapa durante 5 minutos, ajustándose la temperatura interna del reactor a aproximadamente 70°C, y tras detener el suministro, la reacción se continuó durante 15 minutos más, ajustándose la temperatura interna del reactor a 70°C.

Después del final de la polimerización, se añadió una disolución de metanol en ciclohexano de manera que la cantidad de metanol fue de 1 equivalente a 1 mol de n-butillitio, para completar la reacción de polimerización. Un análisis del copolímero obtenido por medio de la polimerización mostró que este copolímero tenía un contenido de estireno de 63% en peso, un contenido de bloque de poliestireno de 21% en peso, una cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno de 21% en peso, un peso molecular medio en peso de 160.000, y una distribución de peso molecular de 1,05.

El copolímero obtenido se sometió a una reacción de hidrogenación con el mismo procedimiento que en el caso del Polímero 1, y se añadió un estabilizante tras el final de la reacción para obtener un copolímero (Polímero 3).

35 La relación de hidrogenación del Polímero 3 fue 36%.

Polímero 4

Se llevó a cabo el mismo procedimiento de polimerización que en el caso de la preparación del Polímero 3, usando 10 partes en peso de estireno para la primera etapa, 14 partes en peso de butadieno y 14 partes en peso de estireno para la segunda etapa, 22 partes en peso de butadieno y 32 partes en peso de estireno para la tercera etapa, y 8 partes en peso de estireno para la cuarta etapa, cambiándose la cantidad de monómeros y las cantidades de litio y de amina.

Analizándose el copolímero (Polímero 4) obtenido por medio de la polimerización, se encontró que este copolímero tenía un contenido de estireno de 64% en peso, un contenido de bloque de poliestireno de 23% en peso, una cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno de 19% en peso, un peso molecular medio en peso de 170.000, una distribución de peso molecular de 1,06, y una relación de hidrogenación de 35%.

Polímero 5

La polimerización se llevó a cabo por medio del mismo procedimiento que en la preparación del Polímero 3, usando 8 partes en peso de estireno para la primera etapa, 16 partes en peso de butadieno y 13 partes en peso de estireno para la segunda etapa, 26 partes en peso de butadieno y 30 partes en peso de estireno para la tercera etapa, y 7 partes en peso de estireno para la cuarta etapa, cambiándose la cantidad de monómeros y las cantidades de litio y de amina.

Analizándose el copolímero (Polímero 5) obtenido por medio de la polimerización, se encontró que este copolímero tenía un contenido de estireno de 58% en peso, un contenido de bloque de poliestireno de 19% en peso, una cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno de 21% en peso, un peso molecular medio en peso de 160.000, una distribución de peso molecular de 1,05, y una relación de hidrogenación de 40%.

Polímero 6

5 La polimerización se llevó a cabo por medio del mismo procedimiento que en la preparación del Polímero 3, usando 10 partes en peso de estireno para la primera etapa, 18 partes en peso de butadieno y 10 partes en peso de estireno para la segunda etapa, 18 partes en peso de butadieno y 36 partes en peso de estireno para la tercera etapa, y 8 partes en peso de estireno para la cuarta etapa, cambiándose la cantidad de monómeros y las cantidades de litio y de amina.

10 Analizándose el copolímero (Polímero 6) obtenido por medio de la polimerización, se encontró que este copolímero tenía un contenido de estireno de 64% en peso, un contenido de bloque de poliestireno de 22,5% en peso, una cantidad de enlaces vinílicos del resto de butadieno de 20% en peso, un peso molecular medio en peso de 175.000, una distribución de peso molecular de 1,07, y una relación de hidrogenación de 79%.

Las composiciones, estructuras y pesos moleculares de los copolímeros obtenidos (polímeros 1 a 6) se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Polimero					
	1	2	3	4	5	6
Composición, estructura y peso molecular del polimero						
Contenido de estireno en el polimero (% en peso)	58	62	63	64	58	64
Contenido de bloque estrénico en el polimero (% en peso)	19	27	21	23	19	22,5
Contenido de vinilo en el dieno conjugado (%)	29	31	21	19	21	20
Relación de acoplamiento (%)	65	64	-	-	-	-
Peso molecular medio en peso (unidad: 10.000)	18	19	16	17	16	17,5
Distribución de peso molecular (peso molecular medio en peso/ peso molecular medio en número)	1,71	1,75	1,05	1,06	1,05	1,07
Relación de hidrogenación a dobles enlaces en el dieno conjugado (%)	33	38	36	35	40	79
Temperatura pico de la tan δ (°C)	3,9	2,1	8,5	5,1	-4,1	18,1
Valor de la tan δ a 15°C	0,61	0,43	0,68	0,65	0,34	0,69
Intervalo de temperatura donde el valor de la tan δ es 0,4 o superior (°C)	-6,5~19,5	-5,5~16	-4~24	-5,5~21,5	-13~12,5	9~29,5
Intervalo de temperatura donde el valor de la tan δ es 0,5 o superior (°C)	-5~19	-4,5~13	-1~20	-4~18	-12~10	11~26

Polímero 7

Copolímero de etileno: EXACT5101 (fabricado por Exxon Mobil Corp.).

D) Producción de espuma reticulada que es un absorbedor de impacto

5 Usando un amasador como mezclador de masa fundida, se amasaron los componentes de la formulación para la primera etapa mostrados en la Tabla 2, a una temperatura de 110°C a 120°C durante 15 minutos. A continuación, usando un molino abierto de doble rodillo como mezclador de masa fundida, se amasaron la mezcla de la primera etapa y los componentes de la formulación para la segunda etapa, como se muestra en la Tabla 2 a aproximadamente una temperatura de 90°C a 100°C durante 10 minutos.

10 A continuación, la mezcla obtenida se moldeó por compresión bajo una presión de 150 kgf/cm² a 160°C durante 20 minutos usando una máquina de moldeo por compresión, y después se liberó la presión para obtener un producto moldeado reticulado o un producto moldeado reticulado y espumado de una composición polimérica.

D) Determinación de las propiedades características del producto moldeado reticulado y del producto moldeado espumado

1) Resistencia al endurecimiento a baja temperatura

15 Se midió la dureza de las muestras de espuma reticuladas a 22°C y -5°C por medio de un durómetro de tipo AsKer C según la norma ASTM-D2240. Cuanto menor era la variación de la dureza, mejor. Los productos con una dureza según el durómetro de 20°C o más, se calificaron como buenos (marcados con O) y los productos con una dureza según el durómetro superior a 20°C, se calificaron como malos (marcados con X).

2) Deformación permanente por compresión

20 Cada muestra de espuma reticulada se cortó en una pieza de 1 cm de espesor, y se sometieron a un ensayo de deformación por compresión según la norma JIS-K6262 en las condiciones de medición de 50°C, 50% de compresión y 6 horas.

3) Resistencia al pelado

25 Cada muestra de espuma reticulada se cortó en una pieza de 1 cm de espesor y 2 cm de ancho, y tras realizar una entalla en una porción central del espesor, la pieza se peló a una velocidad de 100 mm/min.

Resistencia al pelado = Máxima resistencia al pelado medida / 2 (N/cm)

4) Resiliencia al impacto

30 Usando las piezas de ensayo con un espesor en el intervalo de 15 a 17 mm, se dejó caer una bola hecha de acero (16,3 g) sobre estas piezas de ensayo, y se midió su resiliencia al impacto a partir de la siguiente fórmula. La temperatura de ensayo fue de 22°C. Cuanto menor era el valor numérico de la resiliencia al impacto, mejor eran las propiedades de absorción. Los productos con resiliencia al impacto inferior a 15% se calificaron como aceptables.

Resiliencia al impacto (%) = $[HR/HO] \times 100$

HO = altura de caída de la bola.

HR = altura de repulsión de la bola

35

Tabla 2

Componentes de la formulación	Ejemplo							Ejemplo comparativo							
	1	2	3	4	1	2	3	1	2	3	4	1	2	3	
Primera etapa	Polímero	Polímero 1	100												
		Polímero 3		100	80										
		Polímero 4				100									
		Polímero 2							100						
		Polímero 5								100					
		Polímero 6									100				
		Polímero 7												100	
Copolímero de etileno			20												
Segunda etapa	Aditivos	Óxido de cinc	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		Ácido esteárico	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		Talco	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
		Oxido de titanio	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
		Estearato de cinc	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		Peróxido de dicumilo (agente reticulante)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		Amida azodicarboxilica (agente espumante)	2.0	2.5	2.0	2.0	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5	2.0	2.5	2.0	2.5
		Gravedad específica (g/cc)	0.403	0.297	0.399	0.306	0.332	0.406	0.299	0.401	0.300	0.398	0.302	0.400	0.298
		Dureza a 22 °C (Asker C)	41	34	48	39	50	46	37	45	37	43	36	49	41
		Deformación por compresión: 50% de presión x 50° C x 6 h	34	31	33	33	29	39	38	36	35	30	29	44	43
Resistencia al pelado (N/cm)	25	20	27	22	31	28	22	28	23	26	21	28	23		
Resistencia al endurecimiento a baja temperatura	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	O	X		
Resiliencia de impacto (%)	12	13	10	10	12	10-11	11	15	17	17	20	10	10		

5 De los resultados mostrados en la Tabla 2, se puede observar que las composiciones absorbentes de impacto de ejemplos 1 a 4, que contienen un copolímero donde el pico de la $\tan \delta$ obtenido a partir de las mediciones de la viscoelasticidad dinámica está en el intervalo de más de 0°C a 20°C o menos, el valor de la $\tan \delta$ es de 0,4 o más en todo el intervalo de temperatura de 5°C a 15°C, y el valor de la $\tan \delta$ a 15°C es de 0,5 o más, son excelentes en todas las propiedades requeridas, a saber, ligereza de peso, resistencia al endurecimiento a baja temperatura y baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto).

10 Particularmente, los resultados mostrados en ejemplos 2 a 4, confirman el hecho de que la resistencia al endurecimiento a baja temperatura y la baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto) de las composiciones absorbentes de impacto se pueden mejorar aún más, usando un copolímero obtenido a partir de un procedimiento que comprende una etapa de polimerización del bloque copolimérico (S) en la que el compuesto vinilaromático y un dieno conjugado se suministra al depósito de polimerización y se polimeriza como una mezcla monomérica (M1) que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 25 a 55% en peso, y una etapa en la que la mezcla monomérica (M2) que difiere de la composición de M1 y que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 55 a 80% en peso se suministra al depósito de polimerización y se polimeriza.

15 Aplicabilidad industrial

20 Según la presente invención, se proporciona una composición absorbente de impacto que comprende un copolímero (o un copolímero olefínico como se requiera) que contiene un compuesto vinilaromático, y que destaca en todas las propiedades requeridas, a saber, ligereza de peso, resistencia al endurecimiento a baja temperatura y baja resiliencia al impacto (propiedades de absorción de impacto), usando un copolímero cuyo valor de la $\tan \delta$ a una temperatura específica y la temperatura pico de la $\tan \delta$ se controlan para que permanezcan en los intervalos especificados. Particularmente, la composición absorbente de impacto de la presente invención tiene un alto potencial de utilización en la industria como material para calzado, especialmente como material de suela para calzado.

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Una composición absorbente de impacto que comprende un copolímero que contiene un compuesto vinilaromático, en donde un pico de la $\tan \delta$ del copolímero determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero está en un intervalo de más 0°C a 20°C, un valor de la $\tan \delta$ del copolímero que es de 0,4 o más en todo el intervalo de temperaturas de 0,5°C a 15°C, y el valor de la $\tan \delta$ del copolímero a 15°C es de 0,5 o más.
- 10 **2.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 1, en donde el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, es un copolímero (que puede haber sido hidrogenado) compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un dieno conjugado, y/o un copolímero compuesto principalmente de un compuesto vinilaromático y un alquileno.
- 3.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 1 ó 2, en donde el pico de la $\tan \delta$ determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático está en un intervalo de temperaturas de 0,2°C a 15°C, y el valor de la $\tan \delta$ del copolímero a 15°C es de 0,55 o superior.
- 15 **4.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el valor de la $\tan \delta$ determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, es de 0,5 o superior en todo el intervalo de temperatura de 0,5°C a 15°C.
- 20 **5.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un módulo de rigidez G' a -5°C determinado a partir de la medición de la viscoelasticidad dinámica a una frecuencia de 1 Hz del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 500 MPa o inferior, y el módulo de rigidez G' a 40°C es de 4 MPa o inferior.
- 6.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde la relación de hidrogenación a dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado pre-hidrogenación en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 5% a 97%.
- 25 **7.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde la relación de hidrogenación a dobles enlaces basados en el compuesto de dieno conjugado pre-hidrogenación en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 10% a 70%.
- 8.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde un peso molecular medio en peso del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es de 50.000 a 500.000.
- 30 **9.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, comprende al menos un bloque copolimérico compuesto principalmente de alquileno y un compuesto vinilaromático, y/o un bloque copolimérico (S) compuesto principalmente de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático.
- 35 **10.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 9, en donde un contenido de vinilo derivado del dieno conjugado pre-hidrogenación en el bloque copolimérico (S), o una cantidad de α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono derivada a partir de alquileno está en el intervalo de 5% a 60%.
- 40 **11.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 9 ó 10, en donde el bloque copolimérico (S) comprende un copolímero compuesto principalmente de un dieno conjugado y un compuesto vinilaromático, y tiene dos o más segmentos que difieren en contenido de compuesto vinilaromático, y una diferencia en contenido de compuesto vinilaromático entre cualquiera de los dos segmentos de 5% en peso o más.
- 12.** La composición absorbente de impacto según las reivindicación 11, en donde el bloque copolimérico (S), contiene dos segmentos adyacentes que difieren en contenido de compuesto vinilaromático en 5% en peso o más.
- 45 **13.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 11 ó 12, en donde los segmentos que difieren en contenido de compuesto vinilaromático comprenden un segmento (S1) de una composición monomérica que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 25% a 55% en peso, y un segmento (S2) de una composición monomérica que tiene un contenido de compuesto vinilaromático de 55% a 80% en peso, y cantidades de los segmentos S1 y S2 que son cada una del 30% en peso o más, en base al bloque copolimérico (S).
- 50 **14.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde el contenido del compuesto vinilaromático en el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático es superior a 50% en peso.
- 15.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que comprende el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático y una resina termoplástica distinta al copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, en donde la relación en peso del copolímero que contiene el compuesto vinilaromático a la resina termoplástica es de 95/5 a 5/95.

ES 2 449 772 T3

- 16.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 15, en donde la resina termoplástica es un copolímero que contiene etileno.
- 17.** La composición absorbente de impacto según la reivindicación 16, que comprende el copolímero que contiene el compuesto vinilaromático, una resina termoplástica que contiene 50% en peso o más de etileno o un elastómero termoplástico olefínico, y una carga inorgánica.
- 18.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 ó 15 a 17, que además comprende un agente espumante.
- 19.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 ó 15 a 18, que además comprende un agente reticulante.
- 20.** La composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 ó 15 a 19, que tiene una gravedad específica de 0,28 a 0,35, una dureza a 22°C de 47° a 53°, una resiliencia al impacto de 14% o menos, y una resistencia al pelado de 27 N/cm o más.
- 21.** Un calzado en el que se usa la composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 ó 15 a 20.
- 22.** Un material estratificado obtenido estratificando la composición absorbente de impacto según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 ó 15 a 20 y un contrachapado.