

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 524 390**

51 Int. Cl.:

B29B 9/06 (2006.01)

B29B 9/12 (2006.01)

B65D 85/00 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.08.2007 E 07792021 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.10.2014 EP 2055458**

54 Título: **Pellas que comprenden polímero y envase que contiene las mismas**

30 Prioridad:

11.08.2006 JP 2006220649

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

09.12.2014

73 Titular/es:

**MITSUI CHEMICALS, INC. (100.0%)
5-2, HIGASHI-SHIMBASHI 1-CHOME
MINATO-KU, TOKYO 105-7117, JP**

72 Inventor/es:

**KOMIYA, KAN y
NAKAMURA, TETSUYA**

74 Agente/Representante:

FÚSTER OLAGUIBEL, Gustavo Nicolás

ES 2 524 390 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

Pellas que comprenden polímero y envase que contiene las mismas

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a pellas que contienen un polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión (módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) de 100 MPa o menos. Más específicamente, la presente invención se refiere a pellas excelentes en resistencia a la adherencia, y que contienen un polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión de 100 MPa o menos.

Técnica anterior

El caucho de copolímero de olefina tal como el caucho de copolímero de etileno/propileno o el caucho de copolímero de etileno/propileno/dieno se ha comercializado en forma de pellas. Sin embargo, como el caucho de copolímero de olefina tiene adhesividad, ha habido un problema de pegarse juntos en bloques durante el almacenamiento aún cuando el caucho se forma en pellas. Además, incluso en un elastómero de copolímero de etileno/ α -olefina que es relativamente menos pegajoso a temperatura normal, las pellas del mismo se pegan juntas en bloques cuando se mantienen bajo una carga o se dejan en una atmósfera a alta temperatura como en una estación de verano.

Para vencer esta dificultad, se ha hecho un intento por mejorar la manipulación de las pellas aplicando polvos tales como talco y estearato de calcio y un líquido tal como aceite de silicona a pellas de resina flexibles (véase el Documento de patente 1).

Documento de patente 1: Panfleto de WO 2002/085979

El documento JP 2000-043039 se refiere a un procedimiento de fabricación de una pella de un copolímero de bloques que consiste en un bloque de polímeros de dieno conjugado y un bloque de polímeros de vinilo aromático sin formar un aglomerado producido por adhesión.

El documento JP 3-261512 describe un granulador de corte bajo agua, que permite reducir la generación de cavitación incluso cuando la tasa de producción es máxima y también reducir la generación de pellas defectuosas.

El documento JP 2001-096530 se refiere a un procedimiento para cortar eficazmente una gran cantidad de polímero en un corto tiempo extruyendo una resina de copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) bajo una condición que contiene agua y fundida en una prensa extrusora a una salida y cortarlo bajo una condición fundida.

El documento JP 7-118394 describe la preparación de pellas de un poliéster cristalino líquido específico realizando peletización bajo condiciones de temperatura específicas. No se anticipan las condiciones de la reivindicación 1 de la presente solicitud.

El documento JP 2001-179734 desvela una boquilla para fabricar pellas de resina que puede procesar fácilmente una placa de boquillas y conseguir simplificación estructural de un canal de flujo de medio de calentamiento y mejora de la eficiencia de calentamiento en resumen.

Divulgación de la invención

Problemas a resolver por la invención

Sin embargo, incluso cuando las pellas de resina flexibles se aplican con los polvos y líquido, hay margen para mejorar la resistencia a la adherencia.

Además, cuando las pellas almacenadas a temperaturas relativamente altas se transportan a una región fría y se procesan en piezas moldeadas, existe el problema de pegarse juntas más fuertemente.

Por tanto, un objetivo de la presente invención es tratar los problemas y proporcionar pellas que difícilmente se peguen juntas incluso cuando las pellas se almacenen y se usen en una región fría después de almacenarse las pellas en el estado de un envase de pellas o similares a temperaturas altas bajo una carga.

Medios para resolver los problemas

Los presentes inventores han hecho intensos estudios y, como resultado, han encontrado que los problemas pueden tratarse con pellas que tienen características específicas. La presente invención se completa así basándose en este hallazgo.

Concretamente, las pellas según la presente invención se caracterizan por cumplir todos de los siguientes requisitos

(Z), (1), (2) y (3).

(Z) El polímero contenido en la pella es un polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión (un módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) de 100 MPa o menos como el único polímero, o una composición en la que una resina termoplástica (x) se mezcla con el polímero (A), teniendo la resina termoplástica (x) un mayor valor de módulo elástico en tensión que el valor requerido para el polímero (A), siendo el módulo elástico en tensión de la resina termoplástica (x) 100 MPa a 1700 MPa, y siendo la cantidad de la resina termoplástica (x) el 35 % en peso o menos, con respecto al 100 % en peso de la cantidad total de (A) + (x) contenida en las pellas.

(1) Las pellas tienen un peso promedio por 30 pellas en el intervalo de 0,80 a 2,00 g.

(2) Las pellas tienen una distribución del tamaño de partícula obtenida por tamizado en la que las pellas que proporcionan una fracción de peso máxima representan del 90 al 100 % de las pellas.

(3) Las pellas tienen un valor de L_{prom}/D_{prom} en el intervalo de 1,00 a 1,70 en el que los promedios de L_{prom} y D_{prom} son promedios de la longitud L y el diámetro D, respectivamente, de 20 pellas aleatoriamente seleccionadas y la longitud y el diámetro se determinan de forma que la longitud sea mayor que el diámetro.

El polímero es preferentemente un polímero que tiene una unidad estructural derivada de una α -olefina.

El polímero que tiene una unidad estructural derivada de una α -olefina es preferentemente un copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas.

El copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas es preferentemente un copolímero (A-i) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene tres o más átomos de carbono.

El copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas es preferentemente un copolímero (A-ii) que tiene una unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene dos o más átomos de carbono, excepto propileno.

Las pellas según la presente invención son preferentemente pellas en las que polvos y/o líquido se adhiere a la superficie de las pellas.

Un envase según la presente invención se caracteriza porque las pellas están envasadas en una cantidad de 15 a 1.500 kg en un recipiente.

Efecto de la invención

Según la presente invención, pueden proporcionarse pellas, en las que las pellas difícilmente se pegan juntas cuando las pellas se almacenan en el estado de un envase a temperaturas altas bajo una carga y entonces incluso cuando se almacenan y se usan en una región fría.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 ilustra puntos de medición de L y D de un pella.

La FIG. 2 ilustra un procedimiento para medir la fuerza de adherencia.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle.

Polímero (A)

El polímero (A) usado en las pellas según la presente invención tiene un módulo elástico en tensión (YM: módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) de 100 MPa o menos, preferentemente de 0,1 a 100 MPa, y más preferentemente de 0,1 MPa a 40 MPa. El módulo elástico en tensión se prefiere en el intervalo anterior debido a que el efecto de la presente invención se ejerce notablemente. Además, el límite inferior particularmente preferido del módulo elástico en tensión es 1 MPa o más. Se obtiene una probeta para medir el módulo elástico en tensión moldeando por compresión, y la temperatura de moldeo está seleccionada en el intervalo del punto al que el polímero funde y empieza a fluir a 280 °C.

Los monómeros usados para el polímero no están particularmente limitados, por ejemplo, incluyen una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, es decir, etileno, y una α -olefina arbitraria. Monómeros adecuados incluyen, por ejemplo, etileno y una α -olefina que tiene 3 o más, preferentemente de 3 a 20, más preferentemente de 3 a 12, y todavía más preferentemente de 3 a 8 átomos de carbono. Monómeros particularmente adecuados incluyen etileno o al menos un tipo de α -olefinas seleccionado de propileno, 1-buteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno y 1-octeno.

Además, el monómero puede contener un polieno conjugado, un polieno no conjugado, una olefina cíclica y un monómero de vinilo que contiene un grupo polar junto con al menos un tipo de α -olefina. Un polímero que contiene una unidad estructural derivada de al menos un tipo de α -olefinas y opcionalmente puede contener una unidad estructural derivada de cualquiera del polieno conjugado, polieno no conjugado, olefina cíclica y monómero de vinilo que contiene grupo polar puede denominarse un polímero que tiene una unidad estructural derivada de α -olefinas. Además, por ejemplo, puede usarse una combinación de un compuesto de vinilo aromático y un monómero seleccionado de un polieno conjugado y un compuesto de vinilo que contiene un grupo polar.

Los polímeros (A) pueden incluir específicamente, pero no se limitan a, un copolímero (A-i) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un copolímero (A-ii) que tiene una unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, un copolímero (A-iii) que tiene una unidad estructural derivada de etileno, una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 de átomos de carbono y una unidad estructural derivada de un polieno conjugado y/o un polieno no conjugado, un copolímero (A-iv) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de acetato de vinilo, un caucho de copolímero o hidrogenado del mismo (A-v) que tiene una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y una unidad estructural derivada de un dieno conjugado, y similares. Estos polímeros pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos en tanto que el polímero (A) en conjunto satisfaga el intervalo del módulo elástico en tensión. Como polímero, se prefiere particularmente un polímero que contiene una unidad estructural derivada de una α -olefina.

A continuación se explicarán los polímeros (A-i) a (A-v) enumerados anteriormente como ejemplos.

Copolímero (A-i) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono

El copolímero (A-i) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono usado en la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero (A-1)) es, por ejemplo, un copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) obtenido copolimerizando etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, o un copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b) en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo se injerta en un copolímero de etileno/ α -olefina (por ejemplo, copolímero (A-i-a)), que tiene un módulo elástico en tensión (YM: ASTM D-638-03) en el intervalo descrito anteriormente.

Ejemplos específicos de la α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono copolimerizada con etileno pueden incluir propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno y 4-metil-1-penteno y similares. Estas α -olefinas pueden usarse solas o en una combinación de dos o más tipos.

Se desea que el copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) contenga una unidad estructural derivada de etileno en una cantidad del 50 al 96 % en moles y una unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono en una cantidad del 4 al 50 % en moles (aquí, la cantidad total de la unidad estructural derivada de etileno y la unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono es del 100 % en moles).

La composición del copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) se determina normalmente midiendo un espectro de RMN ^{13}C de una disolución de muestra en la que aproximadamente 200 mg del copolímero de etileno/ α -olefina se disuelven uniformemente en 1 ml de hexaclorobutadieno en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro, a una temperatura de medición de 120 °C, una frecuencia de medición de 25,05 MHz, una anchura del espectro de 1500 Hz, un tiempo de repetición de pulsos de 4,2 s y una anchura de pulsos de 6 μs .

Se desea que el copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) usado en la presente invención tenga una densidad (ASTM D 1505) preferentemente de 0,850 a 0,915 g/cm^3 , más preferentemente de 0,850 a 0,885 g/cm^3 , y todavía más preferentemente de 0,850 a 0,868 g/cm^3 . Cuando la densidad está en este intervalo, el efecto de prevención de la adherencia proporcionado por la presente invención es sorprendente.

Además, se desea que el copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR: ASTM D 1238, 190 °C, 2,16 g de carga) de 0,01 a 200 g/10 min y preferentemente de 0,1 a 40 g/10 min.

Además, el punto de fusión (T_m) del copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) como se mide con DSC (análisis termogravimétrico diferencial) no está particularmente limitado, pero más preferentemente el punto de fusión (T_m) como se mide con DSC es 100 °C o inferior o no se observa punto de fusión; más preferentemente, el punto de fusión (T_m) es 70 °C o inferior o no se observa punto de fusión; y particularmente preferentemente no se observa punto de fusión. Cuando el punto de fusión (T_m) cumple las condiciones anteriores, el efecto de prevención de la adherencia proporcionado por la presente invención es sorprendente. La temperatura en la máxima posición del pico

en una curva endotérmica obtenida por DSC se selecciona como el punto de fusión (T_m). "No se observa punto de fusión" significa que no se observa ningún pico de fusión del cristal que tenga un calor de fusión del cristal de 1 J/g o más en el intervalo de -150 °C a 200 °C. Tras la medición, se cargó una muestra de prueba en un platillo de aluminio, y (1) la temperatura se elevó a una tasa de 10 °C /min a 200 °C y se mantuvo a 200 °C durante 5 minutos, (2) se redujo a una tasa de 20 °C /min a -150 °C, y luego (3) se elevó de nuevo a una tasa de 10 °C /min a 200 °C. La curva endotérmica se midió en la etapa de (3).

Ejemplos específicos del copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) pueden incluir un copolímero al azar de etileno/propileno, un copolímero al azar de etileno/1-buteno, un copolímero al azar de etileno/propileno/1-buteno, un copolímero al azar de etileno/1-hexeno, un copolímero al azar de etileno/1-buteno/1-hexeno y un copolímero al azar de etileno/1-octeno. Estos copolímeros pueden usarse en una combinación de dos o más tipos.

El copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a) como se ha descrito anteriormente puede producirse por procedimientos convencionalmente conocidos usando un catalizador de vanadio, un catalizador de titanio, un catalizador de metaloceno, o similares.

Además, el copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b) es un polímero obtenido por injerto de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (en lo sucesivo se denomina ácido carboxílico insaturado o similares) en un copolímero de etileno/ α -olefina (por ejemplo, el copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a)), y cumple el módulo elástico en tensión anteriormente mencionado.

La cantidad injertada del ácido carboxílico insaturado o similares en el copolímero de etileno/ α -olefina modificado está en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, y más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso con respecto al 100 % en peso del copolímero de etileno/ α -olefina antes de injertarse.

Ejemplos específicos del ácido carboxílico insaturado pueden incluir ácido acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido tetrahidroftálico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido crotónico, ácido isocrotónico, nadic acidTM (ácido endocisbicio[2,2,1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico) y similares.

Además, los derivados de ácido carboxílico insaturado pueden incluir, por ejemplo, un compuesto de haluro, un compuesto de amida, un compuesto de imida, un ácido anhídrido y un compuesto de éster del ácido carboxílico insaturado. Específicamente, pueden incluir cloruro de maleilo, maleimida, anhídrido maleico, anhídrido citracónico, maleato de monometilo, maleato de dimetilo, maleato de glicidilo y similares. Entre estos se prefiere ácido dicarboxílico insaturado o un anhídrido del mismo, particularmente se prefieren ácido maleico y nadic acidTM o un anhídrido de ácido de los mismos.

Obsérvese que la posición de injerto del ácido carboxílico insaturado o similares injertado en el copolímero de etileno/ α -olefina (por ejemplo, copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a)) no está particularmente limitada, en tanto que el ácido carboxílico insaturado o similares esté unido a un átomo de carbono arbitrario del copolímero de etileno/ α -olefina.

La modificación del injerto del copolímero de etileno/ α -olefina con ácido carboxílico insaturado o similares puede realizarse con procedimientos de polimerización por injerto convencionalmente conocidos. Ejemplos de los procedimientos pueden incluir un procedimiento en el que la polimerización por injerto se realiza añadiendo el ácido carboxílico insaturado o similares después de fundirse el copolímero de etileno/ α -olefina y un procedimiento en el que la polimerización por injerto se realiza añadiendo ácido carboxílico insaturado o similares después de que el copolímero de etileno/ α -olefina se disuelva en un disolvente.

En estos procedimientos, cuando la polimerización por injerto se realiza en presencia de un iniciador de radicales, un monómero de injerto tal como el ácido carboxílico insaturado o similares puede polimerizarse eficazmente por injerto. En este caso, el iniciador de radicales se usa en una cantidad de normalmente 0,001 partes a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del copolímero de etileno/ α -olefina.

Como iniciadores de radicales se usan peróxidos orgánicos, compuestos azoicos y similares. Ejemplos específicos de los iniciadores de radicales pueden incluir:

peróxido de benzoílo, peróxido de diclorobenzoílo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(peróxido benzoato)hex-3-ino, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de lauroílo, peracetato de t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxido)hex-3-ino, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxido)hexano, perbenzoato de t-butilo, perfenilacetato de t-butilo, perisobutilato de t-butilo, per-s-octoato de t-butilo, perpivarato de t-butilo, perpivarato de cumilo, perdietilacetato de t-butilo, azobisisobutilonitrilo, dimetilazoisobutilato y similares.

Entre estos, preferentemente se usan peróxidos de dialquilo tales como peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hex-3-ino, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 1,4-bis(t-butilperoxiisopropil)benceno y similares.

La temperatura de reacción de la polimerización por injerto usando el iniciador de radicales como en la polimerización anterior o por injerto sin usar un iniciador de radicales está fijada en el intervalo de normalmente 60 a 350 °C y preferentemente de 150 a 300 °C.

- 5 El módulo elástico en tensión del copolímero (A-i) es como en el polímero (A) ya descrito, y es de 0,1 MPa a 40 Pa, preferentemente de 1 MPa a 40 MPa, en el que se ejerce un efecto más marcado.

Copolímero (A-ii) que tiene una unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno

- 10 El copolímero (A-ii) que tiene una unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, usado en la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero (A-ii)) es un copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) obtenido copolimerizando propileno y una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, o un copolímero de propileno/ α -olefina modificado (A-ii-b) en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo se injerta en un copolímero de propileno/ α -olefina (por ejemplo, copolímero (A-ii-a)), que tiene un módulo elástico en tensión (YM: ASTM D-638) en el intervalo descrito anteriormente.

- 20 Ejemplos específicos de la α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, copolimerizada con propileno pueden incluir etileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 4-metil-1-penteno y similares. Estas α -olefinas pueden usarse solas o en una combinación de dos o más tipos.

- 25 Se desea que el copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) contenga una unidad estructural derivada de propileno en una cantidad del 50 al 95 % en moles y una unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, en una cantidad del 5 al 50 % en moles (aquí, la cantidad total de la unidad estructural derivada de propileno y la unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, es del 100 % en moles).

- 30 La composición del copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) se determina normalmente midiendo un espectro de RMN ^{13}C de una disolución de muestra en la que aproximadamente 200 mg del copolímero de propileno/ α -olefina se disuelven uniformemente en 1 ml de hexaclorobutadieno en un tubo de ensayo de 10 mm de diámetro, a una temperatura de medición de 120 °C, una frecuencia de medición de 25,05 MHz, una anchura del espectro de 1500 Hz, un tiempo de repetición de pulsos de 4,2 s y una anchura de pulsos de 6 μs .

- 35 Se desea que el copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) usado en la presente invención tenga una densidad (ASTM D 1505) de preferentemente de 0,850 a 0,905 g/cm³, y más preferentemente de 0,850 a 0,885 g/cm³. Además, se desea que el copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) tenga una velocidad de flujo del fundido (MFR: ASTM D 1238, 230 °C, 2,16 g de carga) de preferentemente de 0,01 a 400 g/10 min, más preferentemente de 0,01 a 40 g/10 min, y todavía más preferentemente de 0,1 a 70 g/10 min.

- 45 Además, el punto de fusión (Tm) del copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) como se mide con DSC (análisis termogravimétrico diferencial) no está particularmente limitado, pero más preferentemente, el punto de fusión (Tm) como se mide con DSC es 100 °C o inferior o no se observa punto de fusión; más preferentemente, el punto de fusión (Tm) es 70 °C o inferior o no se observa punto de fusión; y particularmente preferentemente no se observa punto de fusión. Cuando el punto de fusión (Tm) cumple las condiciones anteriores, el efecto de prevención de la adherencia proporcionado por la presente invención es sorprendente. La temperatura en la máxima posición del pico en una curva endotérmica obtenida por DSC se selecciona como el punto de fusión (Tm). La definición de "no se observa punto de fusión" y el procedimiento de medición de la curva endotérmica de DSC son los mismos que los del copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a).

Además, la estereorregularidad del polipropileno puede ser cualquiera de sindiotáctica, isotáctica y atáctica.

- 55 Ejemplos específicos del copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) pueden incluir un copolímero de propileno/etileno, un copolímero de propileno/1-buteno, un copolímero de propileno/etileno/1-buteno, un copolímero de propileno/etileno/1-octeno y similares. Estos copolímeros pueden usarse en una combinación de dos o más tipos.

- 60 El copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a) como se ha descrito anteriormente puede producirse por procedimientos convencionalmente conocidos usando un catalizador de vanadio, un catalizador de titanio, un catalizador de metaloceno, o similares.

Además, el copolímero de propileno/ α -olefina modificado (A-ii-b) es un polímero obtenido por injerto de un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (en lo sucesivo se denomina ácido carboxílico insaturado o similares) en un copolímero de propileno/ α -olefina (por ejemplo, el copolímero de propileno/ α -olefina (A-ii-a)).

El ácido carboxílico insaturado o similares usado para la producción del copolímero de propileno/ α -olefina modificado (A-ii-b) son los mismos compuestos que los usados para la producción del copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b).

5 La cantidad injertada del ácido carboxílico insaturado o similares en el copolímero de propileno/ α -olefina modificado (A-ii-b) está en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, y más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso con respecto al 100 % en peso del copolímero de propileno/ α -olefina antes de injertarse.

10 Obsérvese que la posición del injerto del ácido carboxílico insaturado o similares injertado en el copolímero de propileno/ α -olefina no está particularmente limitado, en tanto que el ácido carboxílico insaturado o similares esté unido a un átomo de carbono arbitrario del copolímero de propileno/ α -olefina.

15 La modificación del injerto del copolímero de propileno/ α -olefina con ácido carboxílico insaturado o similares puede realizarse de un modo similar al procedimiento de producción de (A-i-b).

20 El módulo elástico en tensión del copolímero (A-ii) es como en el polímero (A) ya descrito, y es preferentemente de 0,1 a 40 MPa, más preferentemente de 0,1 a 20 MPa, particularmente preferentemente de 0,1 a 10 Pa, y particularmente preferentemente de 1 a 10 MPa, en el que se ejerce un efecto más marcado de la presente invención.

25 Copolímero (A-iii) que tiene una unidad estructural derivada de etileno, una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y una unidad estructural derivada de un polieno conjugado y/o un polieno no conjugado

30 El copolímero (A-iii) que tiene una unidad estructural derivada de etileno, una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y una unidad estructural derivada de un polieno conjugado y/o un polieno no conjugado usado en la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero (A-iii)) es un copolímero (A-iii-a) obtenido copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o un monómero de polieno no conjugado, o un copolímero (A-iii-b) (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero modificado (A-iii-b)) en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo se injerta en un copolímero (por ejemplo, el copolímero (A-iii-a)) obtenido copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o un monómero de polieno no conjugado, que tiene un módulo elástico en tensión (YM: ASTM D-638) en el intervalo descrito anteriormente.

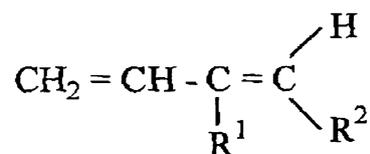
40 Las α -olefinas incluyen, pero no se limitan a, aquellas que tienen de 3 a 20 átomos de carbono, y pueden ser de cadena lineal o ramificada.

45 Ejemplos específicos de la α -olefina pueden incluir propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno, 1-octadeceno, 1-nonadeceno, 1-eicoseno, 9-metil-1-deceno, 11-metil-1-dodeceno, 12-etil-1-tetradeceno y similares. Entre estos se usan preferentemente propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno y 1-deceno.

Estas α -olefinas pueden usarse solas o en una combinación de dos o más tipos.

50 El monómero de dieno conjugado se representa por la siguiente fórmula.

Fórmula química 1



55 En la fórmula, R^1 y R^2 es cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o arilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono; y al menos uno de R^1 y R^2 es un átomo de hidrógeno.

Ejemplos específicos del dieno conjugado pueden incluir 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 1-fenil-1,3-butadieno, 1-fenil-2,4-pentadieno, isopreno, 2-etil-1,3-butadieno, 2-propil-1,3-butadieno, 2-butil-1,3-butadieno, 2-pentil-1,3-butadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 2-heptil-1,3-butadieno, 2-octil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y similares. Entre estos son particularmente preferibles 1,3-butadieno e isopreno debido a que son excelentes en el rendimiento de copolimerización. Estos monómero de dieno conjugados pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos.

Además, ejemplos específicos del monómero de polieno no conjugado pueden incluir dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, ciclooctadieno, metilen-norborneno, etiliden-norborneno, 4,8-dimetil-1,4,8-decatrieno, 4,8-dimetil-1,4,9-decatrieno, 4,9-dimetil-1,4,9-decatrieno, 5,8-dimetil-1,4,9-decatrieno, 5,9-dimetil-1,4,9-decatrieno, 5-vinil-1,6-octadieno y similares. Un monómero de polieno no conjugado preferido es un compuesto de polieno alifático.

En el copolímero (A-iii-a), la unidad estructural derivada de etileno, la unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y la unidad estructural derivada de monómeros de polieno (no) conjugado se secuencian al azar y se unen juntos. El polímero tiene una estructura de doble enlace originada a partir de los monómeros de polieno (no) conjugado, que tienen una cadena principal con una estructura sustancialmente lineal.

Puede confirmarse que el copolímero (A-iii-a) tiene una estructura sustancialmente lineal y sustancialmente no tiene polímeros reticulados en forma de gel por el hecho de que el copolímero se disuelva en un disolvente orgánico y sustancialmente no contenga insolubles, por ejemplo, por el hecho de que el copolímero se disuelva completamente en decalina a 135 °C cuando se mide una viscosidad limitante de η .

En el copolímero (A-iii-a) usado en la presente invención, la relación molar (etileno/ α -olefina) de la unidad estructural derivada de etileno con respecto a la unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono está en el intervalo preferentemente de 99/1 a 40/60, más preferentemente de 95/5 a 50/50, y todavía más preferentemente de 90/10 a 55/45. Además, cuando el total de la unidad estructural derivada de etileno, la unidad estructural derivada de la α -olefina y la unidad estructural derivada de un dieno conjugado y/o un polieno no conjugado es del 100 % en moles, el total de las unidades estructurales derivadas del dieno conjugado y polieno no conjugado es preferentemente del 0,1 al 30 % en moles y más preferentemente del 0,2 al 20 % en moles.

Se desea que el copolímero (A-iii-a) usado en la presente invención tenga una densidad (ASTM D 1505) preferentemente de 0,855 a 0,880 g/cm³ y más preferentemente de 0,855 a 0,875 g/cm³, y una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄ (100 °C)) en el intervalo preferentemente de 1 a 150 y más preferentemente de 5 a 130.

Se desea que el copolímero (A-iii-a) tenga una viscosidad limitante de η como se mide en decalina a 135 °C de normalmente en el intervalo de 0,1 a 10 dl/g y preferentemente de 1,0 a 7,0 dl/g. La viscosidad limitante de η es una medida del peso molecular de un polímero de olefina insaturada (iii).

Además, el punto de fusión (T_m) del copolímero (A-iii-a) como se mide con DSC (análisis termogravimétrico diferencial) no está particularmente limitado, pero más preferentemente, el punto de fusión (T_m) como se mide con DSC es 100 °C o inferior o no se observa punto de fusión; más preferentemente, el punto de fusión (T_m) es 70 °C o inferior o no se observa punto de fusión; y particularmente preferentemente no se observa punto de fusión. Cuando el punto de fusión (T_m) cumple las condiciones anteriores, el efecto de prevención de adherencia proporcionado por la presente invención es sorprendente. La temperatura en la máxima posición del pico en una curva endotérmica obtenida por DSC se selecciona como el punto de fusión (T_m). La definición de "no se observa punto de fusión" y el procedimiento de medición de la curva endotérmica de DSC son los mismos que los del copolímero de etileno/ α -olefina (A-i-a).

Además, la estereoregularidad de polipropileno puede ser cualquiera de sindiotáctica, isotáctica y atáctica.

También se desea que el copolímero (A-iii-a) tenga un valor de yodo de normalmente de 1 a 50, preferentemente de 3 a 50, y más preferentemente de 5 a 40.

En la presente invención, preferentemente al menos uno de entre la relación molar de cada unidad estructural, la viscosidad limitante de η y el valor de yodo está en los intervalos anteriores, más preferentemente dos o más de éstos están en los intervalos anteriores, y particularmente preferentemente todos ellos están en los intervalos anteriores.

Además, el valor de Mw/Mn como se mide por GPC es preferentemente 3 o menos.

Mw/Mn del copolímero (A-iii-a) se midió por GPC (cromatografía de exclusión molecular) en un disolvente de ortodichlorobenceno a 140 °C.

El copolímero (A-iii-a) usado en la presente invención puede ser un llamado caucho extendido con aceite, es decir, un caucho extendido con un ablandador tal como un aceite mineral convencionalmente conocido tipo ablandador y

similares.

5 Ejemplos específicos del copolímero (A-iii-a) usado en la presente invención pueden incluir un EPDM tal como un copolímero de etileno/propileno/1,3-butadieno, un copolímero de etileno/propileno/isopreno, un caucho de copolímero de etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno y similares, y un EPDM extendido con aceite tal como un copolímero de etileno/propileno/1,3-butadieno extendido con aceite, un copolímero de etileno/propileno/isopreno extendido con aceite, un caucho de copolímero de etileno/propileno/5-etiliden-2-norbornene extendido con aceite y similares.

10 El copolímero (A-iii-a) como se ha descrito anteriormente se obtiene copolimerizando, preferentemente copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o polieno no conjugado representado por la fórmula mencionada anteriormente en presencia de un catalizador de vanadio o de metaloceno convencionalmente conocido.

15 Los detalles sobre el procedimiento de producción del copolímero (A-iii-a) usado en la presente invención y el catalizador de metaloceno usado en el procedimiento de producción se describen en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º H11-228743.

20 Además, el copolímero modificado (A-iii-b) es un polímero en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (en lo sucesivo se denomina ácido carboxílico insaturado o similares) se injerta en un copolímero (por ejemplo, el copolímero (A-iii-a)) obtenido copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o un monómero de polieno no conjugado.

25 El ácido carboxílico insaturado o similares usado para la producción del copolímero modificado (A-iii-b) son los mismos compuestos que los usados para la producción del copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b).

30 La cantidad injertada del ácido carboxílico insaturado o similares en el copolímero modificado (A-iii-b) está en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, y más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso con respecto al 100 % en peso del copolímero de olefina insaturada (iii-a) antes de injertarse.

35 Obsérvese que la posición del injerto del ácido carboxílico insaturado o similares injertado en el copolímero obtenido copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o un monómero de polieno no conjugado no está particularmente limitada, en tanto que el ácido carboxílico insaturado o similares esté unido a un átomo de carbono arbitrario del copolímero obtenido copolimerizando al azar etileno, una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un monómero de dieno conjugado y/o un monómero de polieno no conjugado.

40 La modificación del injerto con el ácido carboxílico insaturado o similares puede realizarse de un modo similar al procedimiento de producción de (i-b).

El módulo elástico en tensión del copolímero (A-iii) es como en el polímero (A) ya descrito, pero es más preferentemente de 0,1 a 40 MPa y todavía más preferentemente de 1 a 40 MPa, en el que se ejerce un efecto más marcado.

45 Copolímero (A-iv) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de acetato de vinilo

50 El copolímero (A-iv) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de acetato de vinilo usado en la presente invención (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero (A-iv)) es un copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a) obtenido copolimerizando etileno y acetato de vinilo, o un copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado (A-iv-b) en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo se injerta en un copolímero de etileno/acetato de vinilo (por ejemplo, copolímero (A-iv-a)) que tiene un módulo elástico en tensión (YM: módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) en el intervalo descrito anteriormente.

55 Se desea que el copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a) usado en la presente invención tenga un contenido de acetato de vinilo de preferentemente del 5 al 40 % en peso y más preferentemente del 10 al 35 % en peso.

60 Además, el punto de fusión (Tm) del copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a) como se mide con DSC es preferentemente de 100 °C o inferior o no se observa punto de fusión y más preferentemente 63 °C o inferior o no se observa punto de fusión. Cuando el punto de fusión (Tm) cumple las condiciones anteriores, el efecto de prevención de la adherencia proporcionado por la presente invención es sorprendente. La temperatura en la máxima posición del pico en una curva endotérmica obtenida por DSC se selecciona como el punto de fusión (Tm). La definición de "no se observa punto de fusión" y el procedimiento de medición de la curva endotérmica de DSC son los mismos que los de (A-i-a).

65

Además, este copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a) tiene generalmente una velocidad de flujo del fundido (ASTM D 1238, 190 °C, 2,16 kg de carga) de normalmente 0,1 a 50 g/10 min y preferentemente de 0,3 a 30 g/10 min.

5 Además, el copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado (A-iv-b) es un polímero en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (en lo sucesivo se denomina ácido carboxílico insaturado o similares) se injerta en un copolímero de etileno/acetato de vinilo (por ejemplo, el copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a)).

10 El ácido carboxílico insaturado o similares usado para la producción del copolímero de etileno/acetato de vinilo modificado (A-iv-b) son los mismos compuestos que los usados para la producción del copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b).

15 La cantidad injertada del ácido carboxílico insaturado o similares en el copolímero modificado (A-iv-b) está en el intervalo del 0,01 al 30 % en peso, preferentemente del 0,01 al 10 % en peso, y más preferentemente del 0,1 al 2 % en peso con respecto al 100 % en peso del copolímero de etileno/acetato de vinilo (por ejemplo, el copolímero de etileno/acetato de vinilo (A-iv-a)) antes de injertarse.

20 Obsérvese que la posición del injerto del ácido carboxílico insaturado o similares injertado en el copolímero de etileno/acetato de vinilo no está particularmente limitada, en tanto que el ácido carboxílico insaturado o similares esté unido a un átomo de carbono arbitrario del copolímero de etileno/acetato de vinilo.

La modificación del injerto del copolímero de etileno/acetato de vinilo con el ácido carboxílico insaturado o similares puede realizarse de un modo similar al procedimiento de producción de (A-i-b).

25 El módulo elástico en tensión del copolímero (A-iv) es como en el polímero (A) ya descrito, pero es preferentemente de 0,1 a 40 MPa, más preferentemente de 0,1 a 20 MPa, y todavía más preferentemente de 0,1 a 10 MPa, especialmente preferentemente de 1 a 10 MPa, en el que se ejerce un efecto más marcado cuando el módulo elástico en tensión está en el intervalo anterior.

30 Caucho de copolímero (A-v) que tiene una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (a condición de que parte o todas las unidades estructurales puedan hidrogenarse)

35 El caucho de copolímero (A-v) que tiene una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (a condición de que parte o todas las unidades estructurales puedan hidrogenarse) (en lo sucesivo puede denominarse un caucho de copolímero (A-v)) es un copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado o un hidrogenado del mismo tal como un polímero de dieno hidrogenado compuesto de un segmento de bloque de un copolímero de compuesto de vinilo aromático (incluyendo estireno, por ejemplo, y también vale en la siguiente descripción)/butadieno, un compuesto de polímero de dieno hidrogenado de un segmento de bloque de poliisopreno y un segmento de bloque de un copolímero de compuesto de vinilo aromático/isopreno, un copolímero de bloque compuesto de un bloque de polímero principalmente compuesto de un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero principalmente compuesto de un compuesto de dieno conjugado, un hidrogenado de un copolímero de bloques compuesto de un bloque de polímero principalmente compuesto de un compuesto de vinilo aromático y un bloque de polímero principalmente compuesto de un compuesto de dieno conjugado, un hidrogenado de un copolímero al azar de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado (en lo sucesivo puede llamarse conjuntamente un copolímero (A-v-a)), y similares, o un caucho de copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado modificado y un hidrogenado del mismo (A-v-b) (en lo sucesivo puede denominarse un copolímero modificado (A-v-b)) en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo se injerta en un copolímero que tiene las unidades estructurales que se han descrito anteriormente (por ejemplo, el copolímero (A-v-a)), y similares, que es públicamente conocido y tiene un módulo elástico en tensión (YM: módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) en el intervalo descrito anteriormente. Estos copolímeros (A-v) pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos.

55 Además, se desea que el caucho de copolímero (A-v) que tiene una unidad estructural derivada de un compuesto de vinilo aromático y una unidad estructural derivada de un dieno conjugado (a condición de que parte o todas las unidades estructurales puedan hidrogenarse) tenga una temperatura de reblandecimiento de Vicat (ASTM D1525) de 110 °C o inferior y más preferentemente de 63 °C o inferior, o no se observa temperatura de reblandecimiento de Vicat.

60 Se desea que el caucho de copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado y un hidrogenado del mismo (A-v-a) (el copolímero A-v-a) usado en la presente invención tiene un contenido de compuesto de vinilo aromático (por ejemplo, estireno) de preferentemente del 5 al 80 % en peso y más preferentemente del 10 al 50 % en peso. Además, el copolímero (A-v-a) tiene generalmente una velocidad de flujo del fundido (ASTM D1238, 230 °C, 2,16 kg de carga) de normalmente 0,1 a 200 g/10 min y preferentemente de 0,5 a 70 g/10 min.

65

Además, el caucho de copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado modificado y un hidrogenado del mismo (A-v-b) es un polímero en el que un ácido carboxílico insaturado o un derivado del mismo (en lo sucesivo se denomina ácido carboxílico insaturado o similares) se injerta en un caucho de copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado y un hidrogenado del mismo (por ejemplo, el copolímero (A-v-a)).

El ácido carboxílico insaturado o similares usado para la producción del caucho de copolímero de compuesto de vinilo aromático/dieno conjugado y un hidrogenado del mismo (A-v-b) son los mismos compuestos que los del ácido carboxílico insaturado o similares usado para la producción del copolímero de etileno/ α -olefina modificado (A-i-b). (A-v-b) puede producirse por el mismo procedimiento que el procedimiento de producción de (A-i-b).

El módulo elástico en tensión del copolímero (A-v) es como en el polímero (A) ya descrito, pero es preferentemente de 0,1 a 40 MPa, más preferentemente de 0,1 a 20 MPa, todavía más preferentemente de 0,1 a 10 MPa, y especialmente preferentemente de 1 a 10 MPa, en el que se ejerce un efecto más marcado cuando el módulo elástico en tensión está en el intervalo anterior.

Entre estos polímeros de (A-i) a (A-v) es preferible un copolímero que tenga una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas que tienen de 2 a 20 átomos de carbono debido a que un efecto de adherencia obtenido por la presente invención es marcado. Específicamente, particularmente se usan adecuadamente los copolímeros (A-i) y (A-ii), y el copolímero (A-i) es particularmente preferible.

El polímero contenido en las pellas de la presente invención puede ser solo el polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión (módulo elástico inicial como se mide mediante el procedimiento según ASTM-D-638-03) de 100 MPa o menos como se ha descrito anteriormente. El polímero también puede ser una composición en la que una resina termoplástica que tiene un mayor valor del módulo elástico en tensión (módulo elástico inicial como se mide mediante el procedimiento según ASTM-D-638-03) que el valor requerido para el polímero (A), una resina termoplástica (x) que tiene un módulo elástico en tensión de 100 a 1700 MPa y preferentemente de 150 a 1700 MPa se mezcla en una cantidad del 35 % en peso o menos, preferentemente del 30 % en peso o menos, y más preferentemente del 20 % en peso o menos con respecto al 100 % en peso de la cantidad total de (A) + (x) contenida en las pellas.

(x) no está particularmente limitado, pero puede incluir preferentemente poliolefina. Las poliolefinas pueden incluir un polímero o copolímero de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y preferentemente un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, y un copolímero de propileno y una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno. En este caso, el punto de fusión de (x) como se mide con DSC no está particularmente limitado, pero el punto de fusión es 80 °C o mayor, preferentemente de 81 a 180 °C, y más preferentemente de 121 a 170 °C. El punto de fusión puede medirse similarmente a la medición del punto de fusión del componente (A).

Además, a las pellas pueden añadirse, aparte del polímero (A) y la resina termoplástica (x) que es un componente opcional, si fuera necesario, aditivos normalmente usados tales como un aditivo nucleante, un agente clarificante, un termoestabilizador, un estabilizador de la luz ultravioleta, un estabilizador de la intemperie, un agente espumante, un agente anti-enturbiamiento, un inhibidor de la corrosión, un agente de atrapamiento de iones, un agente ignífugo, un agente auxiliar ignífugo, una carga inorgánica, un pigmento orgánico, un pigmento inorgánico y similares en una cantidad usual. La cantidad añadida no está particularmente limitada, pero, por ejemplo, 10 partes en peso o menos, preferentemente 5 partes en peso o menos, y particularmente preferentemente 1 parte en peso o menos con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total del polímero (A) y la resina termoplástica (x) que es un componente opcional. El límite inferior de la cantidad de los aditivos usados no está particularmente especificado, pero, por ejemplo, 0,0001 parte en peso o más.

Además, con las pellas en las que el polímero (A) está contenido y opcionalmente puede estar contenida la resina termoplástica (x) y aditivos, el módulo elástico en tensión de YM (módulo elástico inicial como se mide mediante el procedimiento según ASTM-D-638-03) es preferentemente 100 MPa o menos, más preferentemente de 0,1 a 100 MPa, todavía más preferentemente de 0,1 a 40 MPa, particularmente preferentemente de 0,1 a 20 MPa, y especialmente preferentemente de 0,1 a 10 MPa, cuando las pellas se moldean por compresión mientras que no se adhieren polvos ni líquido a las pellas. El límite inferior del módulo elástico en tensión es particularmente preferentemente 1 MPa o más.

Pellas

Las pellas según la presente invención son pellas que comprenden el polímero descrito anteriormente, y se caracterizan por cumplir adicionalmente los siguientes requisitos (1) a (3). Concretamente, las pellas son pellas que comprenden el polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión (módulo elástico inicial como se mide mediante el procedimiento según ASTM D-638-03) de 100 MPa o menos, y se caracterizan por cumplir adicionalmente los siguientes requisitos (1) a (3). Las pellas pueden indicar un colectivo de pellas. La cantidad de pellas que pertenecen

al colectivo no está particularmente limitada, pero es superior a la cantidad que permite una prueba de adherencia descrita después que va a realizarse, es decir, por ejemplo, 95 g o más. El límite superior no está particularmente especificado. Como se describe después, como una cuestión de conveniencia práctica, las pellas que pertenecen al colectivo pueden repartirse en 1500 kg o menos, por ejemplo, por comodidad de envasado o similares.

5 (1) Las pellas tienen un peso promedio por 30 pellas en el intervalo de 0,80 a 2,00 g, preferentemente de 0,90 a 1,80 g, más preferentemente de 0,95 a 1,80 g, y todavía más preferentemente de 1,00 a 1,80 g. Es decir, el valor promedio del peso total de 30 pellas seleccionadas al azar del colectivo de pellas está en el intervalo anterior.

10 Cuando el peso promedio de 30 pellas está en el intervalo anterior, se ejerce una resistencia a la adherencia excelente, especialmente a bajas temperaturas.

15 En la práctica, el peso promedio de 30 pellas se determina del siguiente modo. El peso total de 30 pellas seleccionadas al azar del colectivo de pellas se mide con un microscopio electrónico que tiene una exactitud de 4 dígitos o más a la derecha del punto decimal. Esta operación de muestrear al azar 30 pellas y medir el peso total de las pellas se repite 3 veces en total, y entonces se calcula un valor promedio de los 3 valores resultantes medidos. Aquí, el valor promedio se redondea a dos cifras decimales. Obsérvese que esta medición se lleva a cabo después de lavar el colectivo de pellas mediante un procedimiento descrito en los ejemplos y seleccionar las pellas al azar del colectivo.

20 (2) Las pellas tienen una distribución del tamaño de partícula obtenida por tamizado en el que pellas que proporcionan una fracción de peso máxima representan del 90 al 100 % y preferentemente del 97 al 100 % de las pellas.

25 Esta proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima garantiza la excelente resistencia a la adherencia, en particular a bajas temperaturas.

30 En la práctica, la proporción de pellas que proporciona una fracción de peso máxima se determina por el siguiente procedimiento de tamizado. Tamices estándar con un diámetro interno de 200 mm y una profundidad de 45 mm según JIS Z8801, en los que están montados tamices con aberturas de 11,2 mm, 9,5 mm, 8,00 mm, 6,70 mm, 5,60 mm, 4,75 mm, 4,00 mm, 3,35 mm, 2,80 mm, 2,36 mm, 2,00 mm y 1,70 mm, respectivamente, desde arriba en este orden, sobre un analizador del tamizado Ro-Tap completamente automático de "GRADEX2000". Después de esto, 50 g de pellas seleccionadas al azar del colectivo de pellas se ponen sobre el tamiz con una abertura de 11,2 mm montado en la parte de arriba. Se repite la operación de girar los tamices hacia la izquierda durante 30 segundos, luego hacia la derecha durante 30 segundos, durante 10 minutos en total. "Girar los tamices" significa que se hace que todos los tamices dispuestos verticalmente y montados giren horizontalmente al unísono con el fin de llevar a cabo el cribado. Cuando giran, el radio de rotación es 3 cm y la velocidad de rotación es 60 rpm. Entonces se mide el peso de las pellas tamizadas sobre cada tamiz y la proporción de las pellas sobre cada tamiz se representa en términos de porcentaje. De los porcentajes, el mayor porcentaje representa la proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima. Obsérvese que la presente medición se realiza después de lavar el colectivo de pellas y seleccionar las pellas al azar del colectivo según un procedimiento descrito en los ejemplos. Además, cuando las pellas que van a medirse se encuentran en bloques por inspección visual, las pellas en bloques se separan a mano de antemano, y después de la confirmación de que no se observan pellas en bloques por inspección visual, las pellas se ponen sobre el tamiz con una abertura de 11,2 mm montado en la parte superior, y luego se inicia la operación de tamizado.

35 (3) Las pellas tienen un valor de L_{prom}/D_{prom} en el intervalo de 1,00 a 1,70 y preferentemente de 1,0 a 1,5, en el que L_{prom} y D_{prom} son promedios de la longitud L y el diámetro D , respectivamente, de 20 pellas aleatoriamente seleccionadas y la longitud y el diámetro se determinan de forma que la longitud sea mayor que el diámetro. Obsérvese que esta medición se lleva a cabo después de lavar el colectivo de pellas y seleccionar las pellas al azar del colectivo según un procedimiento descrito en los ejemplos.

40 Cuando L_{prom}/D_{prom} está en el intervalo anterior, se ejerce una excelente resistencia a la adherencia a bajas temperaturas.

55 En la práctica, L_{prom}/D_{prom} se obtiene del siguiente modo.

60 De un colectivo de pellas, se seleccionan 20 pellas al azar. Una pella se sujeta ligeramente con unas pincitas y se miden la longitud y diámetro de la pella hasta 0,05 mm con un compás calibrador de primera clase según JIS B 7507 mientras que se mantiene la pella sin deformar. El valor medido se redondea a una cifra decimal.

65 Por ejemplo, un pella se somete a inspección visual, y cuando se encuentra que la pella es una esfera elipsoide como se muestra en la columna superior de la FIG. 1 o se reconoce que tiene una forma cercana a la esfera elipsoide, se supone que la pella es una esfera elipsoide y se mide del siguiente modo.

(1) En la dirección de la flecha (dirección del eje mayor de la esfera elipsoide) indicada por L en la figura, se

selecciona un punto de medida de modo que el punto proporcione el mayor tamaño, y el tamaño dado por el punto se denomina "longitud".

5 (2) En una sección transversal perpendicular a la dirección (dirección del eje mayor de la esfera elipsoide) se selecciona un punto de medida de modo que el punto proporcione el mayor tamaño (diámetro), y el tamaño dado por el punto se denomina el "diámetro" que es según la presente invención. Obsérvese que en (2) cuando se determina el "diámetro" según la presente invención, considerando que el valor medido del tamaño podría variarse si el punto de medición se desvía en la dirección del eje mayor o en la sección transversal, debe localizarse una parte que proporciona el mayor tamaño.

10 El valor medido en (1) se denomina L y el valor medido en (2) se selecciona como D.

Además, se somete una pella a inspección visual, y cuando se encuentra que la pella tiene una forma cilíndrica como se muestra en la columna inferior de FIG. 1 o se reconoce que tiene una forma cercana a la forma cilíndrica, se supone que la pella es un cilindro y se mide del siguiente modo. Obsérvese que cuando se determina la pella
15 como cilindro o no, uno de los criterios para la determinación es si la pella tiene una parte considerada como una cara inferior de un cilindro o no.

(1) En una dirección de la altura como se muestra en la figura, se selecciona un punto de medición de modo que el tamaño proporcione el mayor tamaño y el tamaño dado por el punto se denomina "longitud".

20 (2) En una sección transversal perpendicular a la dirección de la altura como se muestra en la figura, se selecciona un punto de medición de modo que el punto proporcione el mayor tamaño (diámetro), y el tamaño dado por el punto se denomina "diámetro". Obsérvese que en (2) cuando se determina el "diámetro" según la presente invención, considerando que el valor medido del tamaño podrían variarse si el punto de medición se desvía en la dirección de la altura o en la sección transversal, debe localizarse una parte que proporciona el mayor tamaño.

25 Entre los valores medidos en (1) y (2), el mayor se denomina L de la pella y el más pequeño se denomina D de la pella.

30 En la columna inferior de la FIG. 1, para dos casos típicos que son reconocidos que son un cilindro, se muestra el punto de medición de L y D.

Además, cuando no se reconoce que la pella sea una esfera elipsoide ni un cilindro, se seleccionan dos puntos sobre la superficie de un pella de modo que la distancia directa entre estos dos puntos proporcione la mayor distancia, y la distancia directa se denomina la longitud de la pella. En la sección transversal perpendicular a la
35 dirección de la longitud está localizada una parte que proporciona el mayor tamaño, y se mide el tamaño de la parte, que se denomina el diámetro de la pella. Por tanto, en este caso, cuando se determina el diámetro, considerando que el valor medido del tamaño podría variarse si el punto de medición se desvía en la dirección del eje principal o en la sección transversal, debe localizarse una parte que proporciona el mayor tamaño.

40 En este caso, la longitud se denomina L y el diámetro se denomina D.

Como pellas se prefieren las pellas producidas extruyendo a través de un orificio redondo de una boquilla.

45 De esta forma, L y D se miden para las 20 pellas, y se determinan L_{prom} que es un valor promedio de L y D_{prom} que es un valor promedio de D, respectivamente. Posteriormente, se calcula la relación de L_{prom}/D_{prom} .

50 Las pellas que cumplen los requisitos (1) a (3) no se pegan fácilmente juntas cuando se almacenan y las pellas se usan en una región fría después de almacenarlas en un estado de envase o similares a temperaturas altas y bajo una carga, y son excelentes en resistencia a la adherencia.

Además, el D_{prom} del colectivo de pellas es preferentemente 3,0 mm o más, más preferentemente de 3,1 a 10 mm, y particularmente preferentemente de 3,3 a 6,0 mm. Dentro de este intervalo, todavía puede ejercerse resistencia a la adherencia más excelente.

55 L_{prom} del colectivo de pellas es preferentemente de 3,1 a 11 mm, más preferentemente de 3,3 a 7,0 mm, y particularmente preferentemente de 3,3 a 6,0 mm. Obsérvese que $L_{prom} \geq D_{prom}$ por definición.

60 Las pellas que tienen las propiedades descritas anteriormente se producen como a continuación: se extruye el polímero en un estado fundido a través de un orificio que se forma en una boquilla dispuesta en la parte superior de una prensa extrusora; y entonces el polímero extruido se corta girando hojas de cuchilla colocadas sobre el lado frontal de la boquilla. Además, con el fin de obtener las pellas que tienen las propiedades, deseablemente se emplea el procedimiento de corte bajo agua.

65 El requisito (1) descrito anteriormente puede acondicionarse cambiando la velocidad de flujo del polímero en el orificio de la boquilla, que se determina principalmente por el diámetro del orificio de la boquilla, el número de orificios de la boquilla y la tasa de la prensa extrusora, y la velocidad tangencial de la cuchilla, que se determina por

las revoluciones de la cuchilla. Alternativamente, el requisito puede acondicionarse cambiando el número de hojas de cuchilla en el lado frontal de la boquilla.

5 El diámetro del orificio de la boquilla es preferentemente de 3 a 5 mm y más preferentemente de 3 a 3,5 mm. Se fijan el diámetro y número adecuado de orificios de la boquilla de modo que la velocidad de flujo del polímero en el orificio de la boquilla llegue a 0,4 m/s o menos cuando se obtiene la velocidad objetivo de la prensa extrusora. Además, el número de hojas de cuchilla y las revoluciones de la cuchilla se fijan a los valores que respectivamente se calculan a partir del diámetro y número de orificios de la boquilla de modo que el peso promedio de 30 pellas se ajuste en el intervalo descrito anteriormente cuando la velocidad tangencial de la cuchilla está en el intervalo de 5 a 15 m/s y se obtiene la velocidad objetivo de la prensa extrusora.

15 Con respecto al requisito (2) descrito anteriormente, con el fin de estrechar la distribución del tamaño de partícula (es decir, con el fin de aumentar la proporción de pellas que proporcionan una fracción de peso máxima), puede usarse una boquilla de canales calientes, que puede eliminar la uniformidad de temperatura entre los orificios de la boquilla.

20 Con el fin de estrechar la distribución del tamaño de partícula todavía más, además de usar la boquilla de canales calientes, la velocidad tangencial de las hojas de cuchilla se ajusta preferentemente en el intervalo de 5 a 15 m/s y la velocidad de flujo del polímero en el orificio de la boquilla se ajusta en el intervalo de 0,4 m/s o menos. Por ejemplo, en el Ejemplo 1 descrito después, cuando la velocidad tangencial de la cuchilla se lleva próxima a 15 m/s, se reduce más la proporción en peso descrita anteriormente. Además, en el Ejemplo 1, cuando la velocidad de flujo en el orificio de la boquilla se lleva próxima a 0,4 m/s, se reduce más el valor de la proporción en peso.

25 Con respecto al requisito (3), preferentemente la velocidad tangencial de las hojas de cuchilla se ajusta en el intervalo de 5 a 15 m/s y la velocidad de flujo del polímero en el orificio de la boquilla se ajusta en el intervalo de 0,4 m/s o menos dependiendo de la viscosidad del fundido del polímero. Además, por ejemplo, a la misma velocidad de flujo del polímero, cuando la velocidad tangencial de las hojas de cuchilla aumenta, el valor promedio de L/D se aleja de 1, y cuando la velocidad tangencial de las hojas de cuchilla disminuye, el valor promedio se acerca a 1.

30 D_{prom} se regula similarmente a aquél en el requisito (1), por ejemplo, en el Ejemplo 1, cuando el número de las hojas de cuchilla disminuye, D_{prom} se vuelve mayor.

35 También es preferible que los polvos y/o líquido se adhieran a la superficie de las pellas. Concretamente, también es preferible que las pellas según la presente invención sean pellas en las que los polvos y/o líquido se adhieran a la superficie de las mismas y que se obtienen pegando polvos y/o líquido sobre ellas. La pella o el colectivo de ellas, al que se adhieren los polvos y/o líquido, también se denominan la pella o el colectivo de las mismas en las que los polvos o similares se adhieren sobre ellas, respectivamente.

40 A continuación se describirán polvos y líquido usados en la presente invención.

Polvos

45 Los polvos usados en la presente invención tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de normalmente 50 μm o menos, preferentemente de 0,1 a 50 μm , más preferentemente de 1 a 30 μm , y todavía más preferentemente de 1 a 25 μm . El tamaño de partícula promedio puede determinarse por el procedimiento de difracción láser y, por ejemplo, puede medirse con un analizador de la distribución del tamaño de partícula de Shimadzu de tipo SALS-2000A.

50 Los polvos usados preferentemente en la presente invención son, específicamente, polvos inorgánicos, polvos orgánicos, ácidos alifáticos o derivados de ácidos alifáticos.

55 Ejemplos específicos de los polvos inorgánicos pueden incluir sílice, sílice-alúmina, diatomita, alúmina, carbonato cálcico, óxido de titanio, óxido de magnesio, polvos de piedra pómez, globos de piedra pómez, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de boro, carbonato de magnesio básico, dolomita, sulfato de calcio, titanato de potasio, carbonato de bario, sulfato de bario, sulfato de calcio, talco, arcilla, mica, asbestos, silicato de calcio, montmorillonita, bentonita, grafito, polvos de aluminio, sulfuro de molibdeno y similares. Estos polvos inorgánicos pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos.

60 Los polvos orgánicos pueden incluir, específicamente, polvos de poliolefina cristalina, por ejemplo, preferentemente polietileno, polipropileno y similares. Estos polvos orgánicos pueden usarse solos o en una combinación de dos o más tipos.

65 Los ácidos alifáticos usados preferentemente en la presente invención pueden incluir, normalmente, un ácido graso superior saturado o insaturado que tiene de 12 a 30 átomos de carbono, específicamente, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido margárico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido oleico, ácido linolénico, ácido α -eleosteárico, ácido β -eleosteárico y ácido α -linolénico. Entre éstos es preferible ácido esteárico.

Además, los derivados de ácidos alifáticos usados preferentemente en la presente invención pueden incluir las sales de los ácidos grasos superiores, específicamente, sales metálicas de los ácidos grasos superiores, por ejemplo, sales de sodio, sales de potasio, sales de magnesio, sales de calcio, sales de cinc, sales de aluminio, sales de hierro, sales de litio y similares. Entre éstos se prefieren estearatos. Además, los derivados de ácidos grasos superiores también pueden incluir amidas de ácidos grasos superiores, ésteres y similares. Entre éstos se prefieren amidas o ésteres de ácido esteárico, ácido erúico, ácido oleico, ácido itacónico y ácido montánico.

Los ácidos grasos o derivados de ácidos grasos como se ha descrito anteriormente pueden usarse solos o como una mezcla de dos o más tipos en combinación.

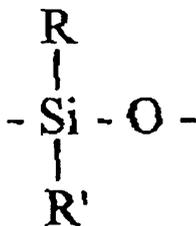
Entre éstos se prefieren polvos inorgánicos, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos. Son más preferibles sílice, talco, carbonato cálcico, mica, ácidos grasos y derivados de ácidos grasos. Todavía son más preferibles talco y sales metálicas de ácidos grasos.

Líquido

El líquido usado en la presente invención tiene una viscosidad cinemática (JIS K-2283) de normalmente 0,5 a 100.000 cSt, preferentemente de 100 a 5.000 cSt, y más preferentemente de 200 a 1.000 cSt a 25 °C. La viscosidad cinemática puede medirse usando un tubo de viscosímetro Cannon-Fenske n.º 400 según JIS K2283 a 25 °C.

Tal líquido puede ser específicamente al menos uno seleccionado preferentemente de polioléter; aceite de hidrocarburo alifático; un alcano que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, arbitrariamente sustituido con OH, CH₂O o éster; un alqueno que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, arbitrariamente sustituido con OH, CH₂O o éster; aceite natural; aceite de nafteno; aceite de parafina; aceite aromático; y aceite de silicona, particularmente preferentemente de aceite de silicona, un polioléter que tiene de 2 a 20 átomos de carbono (tal como etilenglicol), aceite mineral y un alcohol que tiene de 7 a 18 átomos de carbono, y todavía más preferentemente de aceite de silicona. Ejemplos del alcohol que tiene de 7 a 18 átomos de carbono pueden incluir, por ejemplo, alcohol láurico, alcohol miristílico, alcohol cetílico, alcohol estearílico y similares. Los aceites de silicona pueden incluir, específicamente, polisiloxanos que tienen una unidad de repetición representada por la siguiente fórmula.

Fórmula química 2



En la fórmula, R y R' son cada uno independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo en que el átomo de hidrógeno de los anteriores grupos está sustituido con un átomo de halógeno o similares. R y R' pueden ser iguales o diferentes. Además, R y R' pueden estar parcialmente sustituidos con un grupo hidroxilo o un grupo alcoxi.

Ejemplos específicos del grupo alquilo pueden incluir un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo y similares.

Ejemplos específicos del grupo arilo pueden incluir un grupo fenilo, un grupo toliilo y similares.

Ejemplos específicos del átomo de halógeno pueden incluir un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

Ejemplos específicos del grupo alcoxi pueden incluir un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi, un grupo isopropoxi y similares.

Entre estos polisiloxanos, particularmente se usa preferentemente el dimetilpolisiloxano.

Además, en la presente invención, el líquido como se ha descrito anteriormente puede usarse solo o en una mezcla de dos o más tipos en combinación.

Se desea que la cantidad de polvos que se adhieren a la superficie de las pellas (en lo sucesivo también se denomina simplemente la cantidad adherente del polvo) sea normalmente 0,005 a 3 partes en peso y preferentemente de 0,005 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso (el peso antes de adherirse los polvos) de las pellas.

Se desea que la cantidad de líquido que se adhiere a la superficie de las pellas (en lo sucesivo también se denomina simplemente la cantidad adherente del líquido) sea normalmente 0,005 a 2 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso, y todavía más preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso (el peso antes de adherirse el líquido) de las pellas.

Por ejemplo, cuando se usan polvos, pero no líquido, la cantidad adherente de polvo es preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las pellas.

Por ejemplo, cuando se usan tanto polvos como líquido, la cantidad adherente de polvo es más preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso y particularmente preferentemente de 0,01 a 0,3 partes en peso con respecto a 100 partes en peso (el peso antes de adherirse tanto el líquido como los polvos) de las pellas. En este caso, la cantidad adherente de líquido es más preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso y particularmente preferentemente de 0,01 a 0,03 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las pellas. Dentro de este intervalo se ejerce una excelente resistencia a la adherencia, y también se considera que las propiedades físicas están menos afectadas cuando las pellas se usan para el moldeo.

Por ejemplo, cuando solo se usa el líquido, se desea que la cantidad adherente de líquido sea normalmente 0,005 a 2 partes en peso, preferentemente de 0,01 a 2 partes en peso, más preferentemente de 0,01 a 1 parte en peso, y todavía más preferentemente de 0,01 a 0,5 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de las pellas.

La cantidad adherente de líquido (C), por ejemplo, en el caso de aceite de silicona, puede cuantificarse preparando una curva de calibración de antemano y detectando Si con rayos X fluorescentes. La cantidad adherente de polvos (B), en el caso de un compuesto inorgánico tal como talco, puede cuantificarse quemando materias orgánicas a 600 °C. En el caso de estearato de calcio, la cantidad adherente también puede cuantificarse preparando una curva de calibración de antemano y detectando Ca con rayos X fluorescentes.

Como procedimiento para permitir que los polvos y/o líquido se adhieran a la superficie de las pellas, se prefiere un procedimiento en el que las pellas y los polvos y/o líquido se mezclan mecánicamente de manera que los polvos y/o líquido puedan adherirse a la superficie de las pellas. Ejemplos específicos del procedimiento para permitir que los polvos y/o líquido se adhieran pueden incluir los siguientes procedimientos:

- (1) las pellas y el líquido se mezclan mecánicamente según un procedimiento convencional de manera que el líquido pueda adherirse a la superficie de las pellas, y entonces los polvos se espolvorean sobre la superficie de las pellas para permitir que los polvos y el líquido se adhieran a la superficie de las pellas; o
- (2) el polímero se peletiza por extrusión del fundido, a través de una prensa extrusora equipada con un llamado peletizador de corte bajo agua, en agua que contiene el líquido finamente dispersado en ella por adición de un tensioactivo conocido (por ejemplo, jabón). Así, se permite que el líquido se adhiera a la superficie de las pellas. Entonces, se espolvorean los polvos sobre la superficie de las pellas para permitir que los polvos y el líquido se adhieran a la superficie de las pellas.

De esta forma, la superficie de las pellas se recubre con los polvos y el líquido.

Resistencia a la adherencia

Cuando las pellas (particularmente, en el caso de pellas en las que polvos o similares se adhieren sobre ellas) se somete a una prueba de fuerza de adherencia en la que una fuerza de adherencia de las pellas se mide del siguiente modo, después de dejar las pellas bajo una carga a 35 °C durante 24 horas y luego dejarlas adicionalmente a -10 °C durante 7 días, la fuerza de adherencia proporciona un valor de 35 N o menos. A medida que este valor se vuelve más pequeño, las pellas se pegan menos juntas y presentan una excelente resistencia a la adherencia.

La prueba de fuerza de adherencia se realiza del siguiente modo. En una bolsa de polietileno estándar n.º 6 de 210 mm de longitud y 100 mm de anchura se envasan 95 g de pellas, y el extremo abierto de la bolsa de polietileno se pliega para reducir la longitud en la dirección longitudinal de la bolsa de polietileno a 90 mm y se fija con cinta de celofán. Se preparan tres bolsas de muestra envasadas con las pellas como se ha descrito anteriormente. Se pone un soporte en forma de U (placa de soporte en forma de canal) en una sala de pruebas a una temperatura ambiente de 35 °C de antemano. Se coloca una bolsa dentro de la placa de soporte en forma de U de modo que la cara de la longitud por anchura de la bolsa toque la cara del suelo, y entonces se apilan dos bolsas sobre la bolsa (véase la FIG. 2). Después de colocar un tablón de madera de 7 mm de espesor sobre las bolsas de muestra, se colocan 10 kg de peso sobre el tablón de madera. La fuerza aplicada por el peso es igual a la fuerza aplicada a una bolsa colocada en el fondo de una pila de 11 a 13 bolsas que están apiladas perpendicularmente (en una dirección de la altura) de modo que la cara de longitud por anchura de la bolsa toque la cara del suelo, en la que cada bolsa está envasada con 25 kg de pellas y tiene un tamaño de 70 cm de longitud, 48 cm de anchura y 14 cm de altura cuando la bolsa está envasada. La carga en este caso es 0,11 kg/cm² según el cálculo. El peso es soportado por el soporte de forma en U debido a que las bolsas se desequilibran y se caen cuando el peso se coloca sobre las bolsas de

muestra. Después de 24 horas, el conjunto del ensamblaje de prueba que incluye las bolsas de muestra, el tablón de madera, el peso y la placa de forma en U se transfiere tal cual a otra sala de pruebas mantenida a una temperatura ambiente de -10 °C de antemano. Una semana después de la transferencia se quitan el peso y el tablón de madera de las bolsas de muestra, y las bolsas de polietileno se sacan de la sala de pruebas. Se cortan los tres lados de las
 5 bolsas de muestra y se abren con una cuchilla. Después de quitarse las bolsas de poli, un medidor de vaivén (un tipo FGC-5B fabricado por NIDEC-SHIMPO CORPORATION, con un adaptador de empuje de φ 12) se empuja en la parte central de la muestra, de manera que se mide una fuerza máxima (fuerza de adherencia) requerida para romper la adherencia de las pellas. La fuerza de adherencia se mide para tres bolsas, respectivamente, para determinar el valor promedio. En las pellas según la presente invención, la fuerza de adherencia como se mide por
 10 la prueba de adherencia es preferentemente de 25 a 1 N y más preferentemente de 15 a 1 N.

Envase

Un envase según la presente invención está compuesto por un recipiente envasado con las pellas en una cantidad
 15 de 15 a 1.500 kg. El recipiente es preferentemente una caja de plástico, una bolsa de plástico, una bolsa de papel, una caja de cartón o un recipiente flexible.

Uso de pellas

20 Las pellas se usan adecuadamente incluso después de que las pellas se dejen reposar durante 24 horas o más, por ejemplo, durante 72 horas o más en el estado en el que parte de las pellas se dejan bajo una carga. En la práctica, las pellas se suministran a una máquina de moldeo o similares para ser usadas.

En esta ocasión, normalmente se deja que las pellas reposen a una temperatura de 20 a 45 °C. Incluso después de
 25 quedarse quietas, las pellas presentan pequeños adherencias entre las pellas. En particular, se encuentra que la adherencia entre las pellas es pequeña cuando las pellas se almacenan y se usan a bajas temperaturas después de quedarse quietas. Como se ha descrito anteriormente, las pellas tienen una excelente resistencia a la adherencia.

30 Obsérvese que puede dejarse que las pellas reposen, específicamente, en el estado de un envase en las condiciones descritas anteriormente. En este caso también se ejerce una excelente resistencia a la adherencia.

Un artículo moldeado puede producirse directamente usando las pellas según la presente invención. En esta
 35 ocasión, operaciones tales como dejar libres las pellas con las manos o con herramientas duras o similares se eliminan espectacularmente cuando las pellas se suministran a una máquina de moldeo. Así, las pellas proporcionan excelente operabilidad y seguridad. Tras producir un artículo moldeado, diversos procedimientos de moldeo tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión de hojas, moldeo por inflado, moldeo a vacío, moldeo hueco, moldeo por compresión, moldeo por extrusión de perfiles, moldeo de espuma y similares se aplican a las pellas, y pueden obtenerse diversos tipos de artículos moldeados.

40 Además, incluso en el caso en el que se usen los polvos y/o líquido que son componentes arbitrarios, las pellas según la presente invención pueden presentar una resistencia a la adherencia con una pequeña parte de los polvos y/o líquido, y así se suprime el deterioro de las propiedades físicas cuando las pellas se usan en forma de una composición de resina termoplástica descrita más adelante. En el caso de que un artículo moldeado formado a partir
 45 de la composición de resina termoplástica se recubre con pintura, la fuerza de unión entre el artículo moldeado y el recubrimiento de pintura es alta, y el recubrimiento se elimina difícilmente.

Composición de resina termoplástica

50 Amasando fundidas las pellas con otras resinas termoplásticas puede producirse una composición de resina termoplástica.

Como se ha descrito anteriormente, como las pellas según la presente invención cumplen los requisitos (1) a (3),
 55 puede obtenerse una resistencia a la adherencia todavía más excelente con una cantidad adherente más pequeña de polvos y/o líquido. Por tanto, cuando la composición de resina termoplástica se produce usando las pellas en las que los polvos o similares se adhieren sobre ellas y entonces se produce un artículo moldeado a partir de esta composición, se impide el deterioro de las propiedades físicas del artículo moldeado producido por los polvos y/o líquido mezclados en ellas.

60 Las otras resinas termoplásticas no están particularmente limitadas, pero pueden incluir, por ejemplo, una poliolefina que tiene un punto de fusión de 80 °C o mayor como se mide con DSC, preferentemente de 81 a 180 °C, y preferentemente de 121 a 170 °C. Las poliolefinas pueden incluir un homopolímero o copolímero de una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono. Entre las poliolefinas es preferible un homopolímero de etileno, un copolímero de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono, un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno y una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno. En la medición
 65 de DSC pueden usarse los mismos procedimientos que los usados en la medición del punto de fusión del polímero (A).

Los copolímeros de etileno y una α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono pueden incluir, por ejemplo, un copolímero que contiene una unidad estructural derivada de etileno en una cantidad del 60 al 99 % en moles y preferentemente del 78 al 85 % en moles cuando el total de la unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono es del 100 % en moles. La MFR del homopolímero de etileno o el copolímero de etileno y α -olefina que tiene de 3 a 20 átomos de carbono medida a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg no está particularmente limitada, pero puede ser 0,01 a 200 g/10 min. Además, los copolímeros de propileno y una α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, pueden incluir, por ejemplo, un copolímero que contiene una unidad estructural derivada de propileno en una cantidad del 60 al 99 % en moles y preferentemente del 70 al 85 % en moles cuando el total de la unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de la α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, es del 100 % en moles. La MFR del homopolímero de propileno o el copolímero de propileno y α -olefina que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, excepto propileno, medida a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg no está particularmente limitada, pero puede ser 0,01 a 400 g/10 min.

Tras producirse la composición de resina termoplástica, las pellas y la otra resina termoplástica se usan en una proporción de preferentemente de 1/99 a 99/1 (en masa).

Además, pueden formarse diversos tipos de artículos moldeados a partir de la composición de resina termoplástica por diversos procedimientos de moldeo tales como moldeo por inyección, moldeo por extrusión de hojas, moldeo por inflado, moldeo a vacío, moldeo hueco, moldeo por compresión, moldeo por extrusión de perfiles, moldeo de espuma y similares.

Además, los artículos moldeados pueden tener una capa decorativa laminada encima al menos parcialmente. La capa decorativa puede formarse por recubrimiento. Usando la composición de resina termoplástica, cuando un artículo moldeado se recubre con pintura, una resistencia de unión entre el artículo moldeado y el recubrimiento de pintura es alta, y el recubrimiento se quita difícilmente.

Ejemplo 1

Producción de pellas

Se suministró un copolímero de etileno/buteno que tiene una densidad de 864 kg/m³, una MFR de 3,6 g/10 min (190 °C, 2,16 kg de carga), un módulo elástico en tensión (módulo elástico inicial como se mide mediante el procedimiento según ASTM-D-638-03) de 5 MPa y una T_m de 46 °C a una prensa extrusora de doble husillo, y se amasó fundido. La prensa extrusora fue una de tipo rotación co-direccional equipada con una boquilla de canales calientes y hojas de cuchilla que giran mientras que están en contacto con la cara de la boquilla, que tiene un diámetro de husillo de 65 mm y una L/D de 42. La boquilla de canales calientes tuvo un diámetro de boquilla (en una parte con un orificio) de 150 mm, un diámetro del orificio de la boquilla de 3,5 mm, 30 orificios por boquilla y dos hojas de cuchilla. El copolímero de etileno/buteno amasado fundido se extruyó a través de la boquilla de canales calientes a una temperatura de la resina de una entrada de la boquilla de 200 °C y se cortó con las hojas de cuchilla para dar pellas. La velocidad lineal del polímero en la boquilla fue 0,18 m/s. Durante la operación, la temperatura de la boquilla fue 150 °C y la revolución de la cuchilla fue 1250 rpm. La velocidad tangencial de las hojas de cuchilla fue 10 m/s. Las pellas resultantes se enfriaron en agua y luego se secaron.

Lavado de pellas

Después de eso, 5 kg de las pellas resultantes se pusieron en un cubo de 10 litros (265 mm de diámetro, 240 mm de profundidad) y el cubo se llenó con agua. Se añadió un detergente doméstico ("Mama Lemon", fabricado por Lion Corporation) en una cantidad de 10 cm³ al cubo y el resultado se agitó durante 10 minutos. Las pellas agitadas y lavadas se pusieron en un barreño con una malla para drenar, y las pellas drenadas se transfirieron a otro cubo de 10 litros. Se vertió agua limpia (agua de un suministro de agua pública) al cubo y el resultado se agitó durante 5 minutos. Las pellas se transfirieron a un barreño con una malla para drenar. La operación de aclarado (después de verter el agua limpia, el resultado se agitó y luego se transfirió al barreño para drenar) se repitió tres veces en total. Entonces, las pellas se transfirieron a una bolsa de polietileno que tenía 10 o más orificios con 0,5 mm en el fondo, y se secaron completamente introduciendo aire seco en la bolsa durante una semana. Obsérvese que durante el secado las pellas se fluidizaron al menos una vez al día en la bolsa de poli.

Para las pellas, el peso promedio de 30 pellas, proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima y L_{prom}/D_{prom} que se determinaron mediante los procedimientos descritos anteriormente se muestran en la Tabla 1. Se encontró que la forma de la pella aquí obtenida era cercana a esfera elipsoide por inspección visual, por tanto, se midió L_{prom}/D_{prom} suponiendo que la forma de la pella era la esfera elipsoide.

Adhesión de polvos

Se cargaron diez kilogramos de las pellas lavadas en un mezcladora Henschel de 75 litros fabricada por Mitsui Mining Co., Ltd., y luego se añadieron polvos de estearato de calcio (fabricado por NOF CORPORATION, que tiene un diámetro promedio de 4 μm) en una cantidad del 0,25 % en peso. Ambos se agitaron suficientemente a una revolución de 100 rpm durante 10 minutos, se obtuvieron pellas en las que los polvos de estearato de calcio se adhirieron sobre la superficie de las pellas.

Posteriormente, se evaluó la resistencia a la adherencia mediante el procedimiento de prueba descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

10 Obsérvese que no se observó diferencia en los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia entre con y sin lavar.

Ejemplo 2

15 Hasta “Lavado de pellas” el procedimiento se realizó similarmente a aquél en el Ejemplo 1.

Se cargaron diez kilogramos de las pellas lavadas en un mezcladora Henschel de 75 litros fabricada por Mitsui Mining Co., Ltd. Entonces se añadió aceite de silicona (“SH200”, fabricado por Dow Corning Toray Co., Ltd.) en una cantidad del 0,02 % en peso. El resultado se agitó a una revolución de 100 rpm durante 5 minutos. Entonces se añadieron 0,15 % en peso de polvos de estearato de calcio (fabricado por NOF CORPORACIÓN, que tiene un diámetro de partícula promedio de 4 μm), ambos se agitaron suficientemente a una revolución de 100 rpm durante 10 minutos, y por consiguiente se obtuvieron pellas en las que los polvos de estearato de calcio y el aceite de silicona se adhirieron sobre la superficie de las pellas. Los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3

Se produjeron y se lavaron pellas como en los procedimientos de “Producción de pellas” y “Lavado de pellas” en el Ejemplo 1, excepto que el número de orificios de la boquilla se cambió a 20. Para esto, las pellas, el peso promedio de 30 pellas, proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima y $L_{\text{prom}}/D_{\text{prom}}$ que se determinaron mediante los procedimientos descritos anteriormente se muestran en la Tabla 1. Se encontró que la forma de la pella aquí obtenida era próxima a la esfera elipsoide por inspección visual, por tanto, $L_{\text{prom}}/D_{\text{prom}}$ se midió suponiendo que la forma de la pella era la esfera elipsoide.

35 Después de esto, similarmente al procedimiento de “Adhesión de polvos” en el Ejemplo 1, se obtuvieron pellas en las que los polvos de estearato de calcio se adhirieron sobre la superficie de las pellas. Los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1

Se produjeron y se lavaron pellas similarmente a los procedimientos de “Producción de pellas” y “Lavado de pellas” en el Ejemplo 1, excepto que el número de las hojas de cuchilla se cambió de 2 a 4. Para las pellas, el peso promedio de 30 pellas, proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima y $L_{\text{prom}}/D_{\text{prom}}$ que se determinaron mediante los procedimientos descritos anteriormente se muestran en la Tabla 1. Se encontró que la forma de la pella aquí obtenida era próxima a la esfera elipsoide por inspección visual, por tanto, $L_{\text{prom}}/D_{\text{prom}}$ se midió suponiendo que la forma de la pella era la esfera elipsoide.

Después de esto, similarmente al procedimiento de “Adhesión de polvos” en el Ejemplo 1, se obtuvieron pellas en las que los polvos de estearato de calcio se adhirieron sobre la superficie de las pellas. Los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2

Lavado de pellas

Se pusieron cinco kilogramos de pellas preparadas a partir de un copolímero de etileno/octeno (“ENGAGE8842”, fabricado por Dow Chemical Company, que tiene una MFR de 1,0 g/10 min a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y una densidad de 857 kg/m^3) en un cubo de 10 litros (265 mm de diámetro, 240 mm de profundidad), y el cubo se llenó con agua. Además, se añadieron 10 cm^3 de un detergente doméstico (“Mama Lemon”, fabricado por Lion Corporation) al cubo, y el resultado se agitó durante 10 minutos. Las pellas agitadas y lavadas se pusieron en un barreño con una malla para drenar, y las pellas drenadas se transfirieron a otro cubo de 10 litros. Se vertió agua limpia (agua de un suministro de agua pública) al cubo y el resultado se agitó durante 5 minutos. Las pellas se transfirieron a un barreño con una malla para drenar. La operación de aclarado (después de verter el agua limpia, el resultado se agitó y luego se transfirió al barreño para drenar) se repitió tres veces en total. Entonces, las pellas se transfirieron a una bolsa de polietileno que tenía 10 o más orificios con 0,5 mm en el fondo, y se secaron completamente introduciendo aire seco en la bolsa durante una semana. Obsérvese que durante el secado las

pellas se fluidizaron al menos una vez al día en la bolsa de poli.

- 5 Para las pellas, el peso promedio de 30 pellas, proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima y L_{prom}/D_{prom} que se determinaron mediante los procedimientos descritos anteriormente se muestran en la Tabla 1. Según el resultado de inspección visual de la forma de la pella aquí obtenida, se midió L_{prom}/D_{prom} suponiendo que la forma de la pella era la esfera elipsoide.

Adhesión de polvos

- 10 Se cargaron diez kilogramos de las pellas lavadas en un mezcladora Henschel de 75 litros fabricada por Mitsui Mining Co., Ltd., y luego se añadieron polvos de estearato de calcio (fabricado por NOF CORPORATION, que tiene un diámetro promedio de 4 μm) en una cantidad del 0,25 % en peso. Ambos se agitaron suficientemente a una revolución de 100 rpm durante 10 minutos, se obtuvieron pellas en las que los polvos de estearato de calcio se adhirieron sobre la superficie de las pellas. Los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3

- 20 Excepto que se usaron pellas preparadas a partir de un copolímero de etileno/buteno ("ENR7467", fabricado por Dow Chemical Company, que tiene una MFR de 1,0 g/10 min a 190 °C bajo una carga de 2,16 kg y una densidad de 863 kg/m³) en lugar del copolímero usado en el Ejemplo comparativo 2, las pellas se lavaron similarmente al procedimiento de "Lavado de pellas" en el Ejemplo comparativo 2. Para las pellas lavadas, el peso promedio de 30 pellas, proporción de las pellas que proporciona una fracción de peso máxima y L_{prom}/D_{prom} que se determinaron mediante los procedimientos descritos anteriormente se muestran en la Tabla 1. Se encontró que la forma de la pella aquí obtenida era próxima a la forma mostrada a la derecha de la columna inferior de la FIG. 1 (L es el diámetro y D es la altura), entre formas cilíndricas por inspección visual, por tanto, L_{prom}/D_{prom} se midió suponiendo que la forma de la pella era el cilindro mostrado a la derecha en la columna inferior de la FIG. 1.

- 30 Entonces, al igual que en el procedimiento de "Adhesión de polvos" en el Ejemplo comparativo 2, se obtuvieron pellas en las que polvos de estearato de calcio se adhieren sobre la superficie de las pellas. Los resultados de la prueba de resistencia a la adherencia se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3
Polímero	Copolímero de etileno/ buteno	Copolímero de etileno/ buteno	Copolímero de etileno/ buteno	Copolímero de etileno/ buteno	Copolímero de etileno/ octeno	Copolímero de etileno/ buteno
Nombre comercial	-	-	-	-	EG8842	ENR7467
Densidad	864	864	864	864	857	863
Peso de 30 pellas	1,00	1,00	1,45	0,51	1,03	1,07
Proporción de pellas que proporciona una fracción de peso máxima	98,7	98,7	97,6	98,4	83,1	97,9
Valor de $L_{prom}/valor de D_{prom}$	4,5/3,3	4,5/3,3	5,0/4,1	4,3/2,7	4,6/2,9	4,0/2,1
L_{prom}/D_{prom}	1,36	1,36	1,21	1,59	1,58	1,90
Cantidad que se adhiere de polvos o líquido	Estearato de calcio 0,25 % en peso	Aceite de Si / estearato de calcio =0,02/0,15 % en peso	Estearato de calcio 0,25 % en peso			
Fuerza de adherencia	11	10	3	61	70	70

REIVINDICACIONES

1.- Pellas que cumplen todos los siguientes requisitos (Z), (1), (2) y (3):

- 5 (Z) el polímero contenido en la pella es un polímero (A) que tiene un módulo elástico en tensión (un módulo elástico inicial como se mide mediante un procedimiento según ASTM D-638-03) de 100 MPa o menos como el único polímero, o una composición en la que una resina termoplástica (x) se mezcla con el polímero (A),
 10 teniendo la resina termoplástica (x) un mayor valor de módulo elástico en tensión que el valor requerido para el polímero (A), siendo el módulo elástico en tensión de la resina termoplástica (x) 100 MPa a 1700 MPa, y siendo la cantidad de la resina termoplástica (x) el 35 % en peso o menos, con respecto al 100 % en peso de la cantidad total de (A) + (x) contenida en las pellas;
 (1) las pellas tienen un peso promedio por 30 pellas en el intervalo de 0,80 a 2,00 g;
 (2) las pellas tienen una distribución del tamaño de partícula obtenido por tamizado en el que las pellas que proporcionan una fracción de peso máxima representan del 90 al 100 % de las pellas; y
 15 (3) las pellas tienen un valor de L_{prom}/D_{prom} en el intervalo de 1,00 a 1,70 en las que L_{prom} y D_{prom} son promedios de la longitud L y el diámetro D, respectivamente, de 20 pellas aleatoriamente seleccionadas y la longitud y el diámetro se determinan de forma que la longitud sea mayor que el diámetro.
- 20 2.- Las pellas según la reivindicación 1, en las que el polímero (A) es un polímero que tiene una unidad estructural derivada de una α -olefina.
- 3.- Las pellas según la reivindicación 2, en las que el polímero que tiene una unidad estructural derivada de una α -olefina es un copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas.
- 25 4.- Las pellas según la reivindicación 3, en las que el copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas es un copolímero (A-i) que tiene una unidad estructural derivada de etileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene 3 o más átomos de carbono.
- 30 5.- Las pellas según la reivindicación 3, en las que el copolímero que tiene una unidad estructural derivada de dos o más tipos de α -olefinas es un copolímero (A-ii) que tiene una unidad estructural derivada de propileno y una unidad estructural derivada de una α -olefina que tiene 2 o más átomos de carbono excepto propileno.
- 6.- Las pellas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las que polvos y/o líquido se adhiere sobre la superficie de las pellas.
- 35 7.- Un envase que comprende un recipiente envasado con las pellas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en una cantidad de 15 a 1.500 kg.

FIG. 1

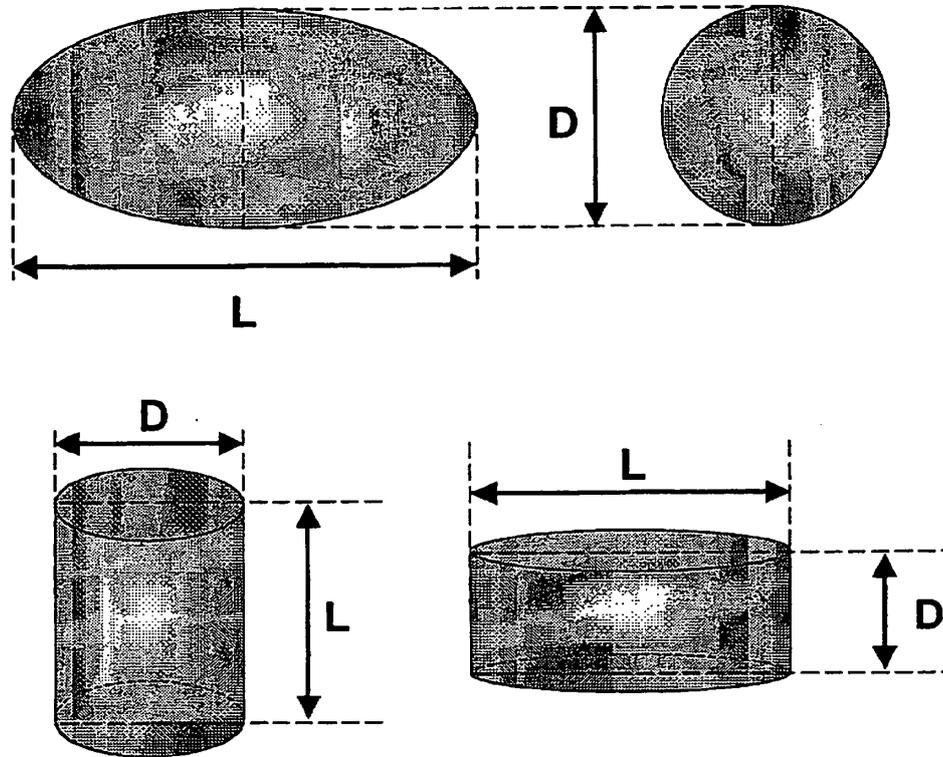


FIG. 2

