

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 538 976**

51 Int. Cl.:

C08L 53/00 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 91/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2011 E 11729504 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2580286**

54 Título: **Composición copolimérica de bloques de olefina de baja adhesión**

30 Prioridad:

14.06.2010 US 354309 P

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

25.06.2015

73 Titular/es:

**DOW GLOBAL TECHNOLOGIES LLC (100.0%)
2040 Dow Center
Midland, MI 48674, US**

72 Inventor/es:

**BATRA, ASHISH;
BREED, DANA;
JAIN, PRADEEP;
REGO, JOSE;
JOHNSTON, ROBERT;
WANG, ALEC y
MUNRO, JEFFREY C.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 538 976 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición copolimérica de bloques de olefina de baja adhesión

Antecedentes

5 Los copolímeros de bloques de olefina (OBCs) son útiles para producir compuestos blandos tales como artículos de tacto suave. OBCs encuentran aplicación en compuestos blandos tales como mangos sobremoldeados debido a que la estructura del OBC tiene como resultado una buena resistencia frente a la tracción, deformación permanente por compresión y resistencia frente a la temperatura. Para preparar composiciones blandas (es decir, composiciones con un valor de durómetro reducido y/o un valor reducido de dureza de Shore A), se mezclan OBCs con un aceite. Cuando se exponen a temperatura elevada, estas composiciones expandidas en aceite pueden exhibir adhesividad. 10 La adhesión es problemática ya que produce características hápticas no deseadas (cualidad de pegajoso) y/o aspecto superficial no deseado en artículos fabricados a partir de estos compuestos.

Los documentos US-A1-2007/112127 y US-A1-2006/211819 divulgan mezclas poliméricas expandidas en aceite que comprenden un interpolímero de etileno/ α -olefina, aceite, una poliolefina y un material de relleno.

15 Existe una necesidad de composiciones de OBC expandidas en aceite con adhesión escasa o nula. Existe una necesidad adicional de una composición OBC expandida en aceite con escasa o nula adhesión, cuando se expone a temperatura elevada durante un período de tiempo ampliado.

Sumario

20 La presente divulgación va destinada a composiciones de OBC expandidas en aceite con escasa o nula adhesión. El contenido comonomérico único del segmento blando de OBC junto con la presencia de una poliolefina y un material de relleno proporcionan las presentes composiciones de OBC expandidas en aceite con escasa o nula adhesión.

25 En una realización, se proporciona la composición copolimérica de bloques de olefina expandida en aceite e incluye un copolímero de bloques de olefina. El copolímero de bloques de olefina contiene segmentos duros y segmentos blandos. Los segmentos blandos incluyen de aproximadamente 9 % a menos de 15 % de contenido de comonomero. La composición también incluye un aceite, una o más poliolefinas y un material de relleno. La composición tiene las siguientes propiedades tras la exposición a 70 °C durante una semana (i) una fuerza de adhesión menor que 0,1 N o un índice de sangrado en aceite normalizado (NOBI) menor que 50, y (ii) una dureza de Shore A de aproximadamente 40 a aproximadamente 90.

30 La presente divulgación proporciona otra composición. En una realización, se proporciona un copolímero de bloques de olefina expandido en aceite e incluye un copolímero de bloques de olefina. El copolímero de bloques de olefina contiene segmentos duros y segmentos blandos. Los segmentos blandos incluyen de aproximadamente 9 % a menos de 15 % de contenido de comonomero. La composición también incluye un aceite, un polietileno y un material de relleno. La composición tiene las siguientes propiedades tras la exposición a 70 °C durante una semana: (i) una fuerza de adhesión menor que 0,013 N y (ii) una dureza de Shore A de aproximadamente 40 a aproximadamente 90.

35 La presente divulgación proporciona otra composición. En una realización, se proporciona un copolímero de bloques de olefina expandido en aceite e incluye un copolímero de bloques de olefina. El copolímero de bloques de olefina contiene segmentos duros y segmentos blandos. Los segmentos blandos incluyen de aproximadamente 9 % a menos de 15 % de contenido de comonomero. La composición también incluye un aceite, un polietileno, un caucho monomérico de etileno-propileno-dieno (EPDM) y un material de relleno. La composición tiene las siguientes propiedades tras la exposición a 70 °C durante una semana: (i) una fuerza de adhesión menor que 0,10 N y (ii) una dureza de Shore A de aproximadamente 40 a aproximadamente 90. 40

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de OBC expandida en aceite con escasa o nula adhesión.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de OBC expandida en aceite con escaso o nulo sangrado en aceite.

45 Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una composición de OBC expandida en aceite con suavidad, y/o escasa (o nula) adhesión y/o escaso (o nulo) sangrado en aceite.

Una ventaja de la presente divulgación es la provisión de una poliolefina expandida en aceite que no contiene halógenos.

Breve descripción de los dibujos

50 La Figura 1 muestra ejemplos de diversas escalas de grises usadas para el índice de sangrado en aceite normalizado (NOBI).

La Figura 2 es un gráfico que muestra los valores de fuerza de adhesión y dureza de Shore A para diversas composiciones expandidas en aceite comparativas y de la invención.

La Figura 3 es un gráfico que muestra los valores de NOBI y dureza de Shore A para diversas composiciones expandidas en aceite comparativas y de la invención.

5 La Figura 4 es un gráfico que muestra los valores de NOBI y de dureza de Shore A para diversas composiciones expandidas en aceite comparativas y de la invención.

La Figura 5 es un gráfico que muestra los valores de deformación permanente por compresión y dureza de Shore A para diversas composiciones expandidas en aceite comparativas y de la invención.

La Figura 6 muestra los datos de Fuerza de Adhesión para los Ejemplos 4-11 y Ejemplos Comparativos A-E.

10 La Figura 7 muestra la Proporción de Reología (proporción de viscosidad determinada por medio de DMS a 190 °C a 100 s⁻¹ con respecto a la correspondiente a 0,1 s⁻¹) para los Ejemplos 4-11 y Ejemplos Comparativos A-E.

La Figura 8 muestra la Resistencia Máxima frente a la Tracción para los Ejemplos 4-11 y Ejemplos Comparativos A-E.

15 La Figura 9 muestra la Deformación Permanente por Compresión a 70 °C para los Ejemplos 4-11 y Ejemplos Comparativos A-E.

La Figura 10 muestra los Datos de Fuerza de Adhesión para los Ejemplos 12-15 y Ejemplos Comparativos F-K.

La Figura 11 muestra la Deformación Permanente por Compresión a 70 °C para los Ejemplos 12-15 y Ejemplos Comparativos F-K.

20 La Figura 12 muestra la Resistencia Máxima frente a la Tracción para los Ejemplos 12-15 y Ejemplos Comparativos F-K.

Descripción detallada

La presente divulgación proporciona una composición (OBC) copolimérica de bloques de olefina expandida en aceite. Una "composición OBC expandida en aceite", según se usa en la presente memoria, es una composición OBC que contiene un (i) OBC y (ii) al menos 20 % en peso de aceite, basado en el peso total de la composición. En una realización, se proporciona la composición copolimérica de bloques de olefina expandida en aceite e incluye un copolímero de bloques de olefina, un aceite, una o más poliolefinas y un material de relleno.

1. Copolímero de Bloques de Olefina

La expresión "copolímero de bloques de olefina" u "OBC" es un copolímero de multi-bloques de etileno/ α -olefina e incluye etileno y uno o más monómeros de α -olefina copolimerizables en forma polimerizada, caracterizado por segmentos o bloques múltiples de dos o más unidades monoméricas polimerizadas que difieren en propiedades físicas o químicas. Los términos "interpolímero" y "copolímero" se usan de manera intercambiable en la presente memoria. En algunas realizaciones, el copolímero de multi-bloque se puede representar por la siguiente fórmula:



35 en la que n es al menos 1, preferentemente un número entero mayor que 1, tal como 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 o mayor, "A" representa un segmento o bloque duro y "B" representa un segmento o bloque blando. Preferentemente, As y Bs están unidos de forma sustancialmente lineal, al contrario que una forma sustancialmente ramificada o una forma sustancialmente de estrella. En otras realizaciones, se distribuyen bloques de A y bloques de B aleatoriamente a lo largo de la cadena polimérica. En otras palabras, los copolímeros de bloque normalmente no presentan una estructura como sigue.



40 En otras realizaciones más, los copolímeros de bloque no tienen normalmente un tercer tipo de bloque, que comprenda diferente(s) comonómero(s). En otras realizaciones más, cada bloque A y bloque B presenta monómeros o comonómeros sustancialmente distribuidos aleatoriamente dentro del bloque. En otras palabras, ni el bloque A ni el bloque B comprenden dos o más subsegmentos (o subbloques) de distinta composición, tal como un segmento de extremo, que presenten una composición sustancialmente diferente a la del resto del bloque.

45 El copolímero de bloques de olefina incluye diversas cantidades de segmentos "duros" y "blandos". Los segmentos "duros" son bloques de unidades polimerizadas en las cuales está presente etileno en una cantidad mayor que aproximadamente 95 por ciento en peso, o mayor que aproximadamente 98 por ciento en peso basado en el peso del polímero. En otras palabras, el contenido de comonómero (contenido de los monómeros diferentes de etileno) en los segmentos duros es menor que aproximadamente 5 por ciento, o menor que aproximadamente 2 por ciento en

5 peso, basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, los segmentos duros incluyen todas, o sustancialmente todas, las unidades derivadas de etileno. Los segmentos "blandos" son bloques de unidades polimerizadas en los cuales el contenido de comonomero (contenido de monómeros diferentes de etileno) es mayor que aproximadamente 5 por ciento en peso, o mayor que aproximadamente 8 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 10 por ciento en peso, o mayor que aproximadamente 15 por ciento en peso, basado en el peso del polímero. En algunas realizaciones, el contenido en comonomero en los segmentos blandos puede ser mayor que aproximadamente 20 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 25 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 30 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 35 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 40 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 45 por ciento en peso, mayor que aproximadamente 50 por ciento en peso o mayor que aproximadamente 60 por ciento en peso.

10 Los segmentos blandos pueden estar presentes en un OBC de aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 99 por ciento en peso del peso total de OBC, o de aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 95 por ciento en peso, de aproximadamente 10 por ciento en peso a aproximadamente 90 por ciento en peso, de aproximadamente 15 por ciento en peso a aproximadamente 85 por ciento en peso, de aproximadamente 20 por ciento en peso a aproximadamente 80 por ciento en peso, de aproximadamente 25 por ciento en peso a aproximadamente 75 por ciento en peso, de aproximadamente 30 por ciento en peso a aproximadamente 70 por ciento en peso, de aproximadamente 35 por ciento en peso a aproximadamente 65 por ciento en peso, de aproximadamente 40 por ciento en peso a aproximadamente 60 por ciento en peso, o de aproximadamente 45 por ciento en peso a aproximadamente 55 por ciento en peso, del peso total de OBC. A la inversa, los segmentos duros pueden estar presentes en intervalos similares. El porcentaje en peso de segmentos blandos y el porcentaje en peso de segmentos duros se pueden calcular basándose en datos obtenidos de DSC o RMN. Dichos métodos y cálculos se divulgan, por ejemplo, en la patente de EE.UU. No. 7.608.668. En particular, los porcentajes en peso de segmento duro y blando y el contenido de comonomero se pueden determinar como se ha descrito en la Columna 57 a la Columna 63 del documento US 7.608.668.

25 El término "cristalino", si se emplea, se refiere a un polímero que posee una transición de primer orden o punto de fusión cristalino (T_m) como se determina por calorimetría de barrido diferencial (DSC) o una técnica equivalente. El término puede usarse de forma indistinta con el término "semicristalino". El término "amorfo" se refiere a un polímero que carece de punto de fusión cristalino como viene determinado por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC) o técnica equivalente.

30 El término "copolímero de multi-bloque" o "copolímero segmentado" es un polímero que comprende dos o más regiones químicamente distintas o segmentos (referidas como "bloques"), preferentemente unidas de manera lineal, es decir, un polímero que comprende unidades químicamente diferenciadas que se unen extremo-a-extremo con respecto a una funcionalidad etilénica polimerizada, en lugar de en forma colgante o injertada. En una realización, los bloques difieren en la cantidad o tipo de comonomero incorporado, densidad, cantidad de cristalinidad, tamaño de cristal atribuible a un polímero de dicha composición, tipo o grado de tacticidad (isotáctico o sindiotáctico), regio-regularidad o regio-irregularidad, cantidad de ramificación (incluyendo ramificación de cadena larga o hiper-ramificación), homogeneidad o cualquier otra propiedad física o química. En comparación con los interpolímeros de bloques de la técnica anterior, incluyendo los interpolímeros producidos por medio de adición de monómero secuencial, catalizadores fluxionales, o técnicas de polimerización aniónica, la presente OBC se caracteriza por distribuciones únicas de la polidispersidad polimérica (PDI o M_w/M_n o MWD), distribución de longitud de bloque y/o distribución de número de bloques, debido, en una realización, al efecto del(de los) agente(s) de lanzamiento en combinación con catalizadores múltiples usados para su preparación.

45 En una realización, el OBC se produce en un proceso continuo y posee un índice de polidispersidad, PDI, de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,5, o de aproximadamente 1,8 a aproximadamente 2,2. Cuando se produce en un proceso continuo o semi-continuo, OBC posee un PDI de aproximadamente 1,0 a aproximadamente 3,5, o de aproximadamente 1,3 a aproximadamente 3, o de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2,5, o de aproximadamente 1,4 a aproximadamente 2.

50 Además, el copolímero de bloques de olefina posee un PDI que se ajusta a una distribución de Schultz-Flory en lugar de una distribución de Poisson. El presente OBC tiene por un lado una distribución de bloques polidispersos así como también una distribución polidispersa de tamaños de bloque. Esto tiene como resultado la formación de los productos poliméricos que tienen propiedades físicas mejoradas y distinguibles. Las ventajas teóricas de la distribución de bloques polidispersa se han modelado previamente y comentado en Potemkin, Physical Review E (1998) 57 (6), pp. 6902-6912 y Dobrynin, J. Chem.Phys. (1997) 107 (21), pp 9234-9238.

55 En una realización, el presente copolímero de bloques de olefina posee una distribución más probable de longitudes de bloque. En una realización, el copolímero de bloques de olefina se define como que tiene:

(A) M_w/M_n de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, al menos un punto de fusión, T_m , en grados Celsius, y una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en la que los valores numéricos de T_m y d corresponden a la relación:

ES 2 538 976 T3

$$T_m > -2002,9 + 4538,5 (d) - 2422,2 (d)^2$$

y/o

- 5 (B) Mw/Mn de aproximadamente 1,7 a aproximadamente 3,5, y se caracteriza por un calor de fusión, ΔH en J/g, y una cantidad delta, ΔT , en grados Celsius definida como la diferencia de temperatura entre el pico DSC más alto y el pico de Separación de Análisis de Cristalización más alto ("CRYSTAF"), en el que los valores numéricos de ΔT y ΔH tiene las siguientes relaciones:

$$\Delta T > -0,1299 \Delta H + 62,81 \text{ para } \Delta H \text{ mayor que cero y hasta } 130 \text{ J/g}$$

$$\Delta T \geq 48 \text{ }^\circ\text{C para } \Delta H \text{ mayor que } 130 \text{ J/g}$$

- 10 en la que el pico CRYSTAF viene determinado por medio del uso de al menos 5 por ciento del polímero acumulado, y si menos que 5 por ciento del polímero tiene un pico CRYSTAF identificable, entonces la temperatura CRYSTAF es de 30 °C; y/o

- 15 (C) recuperación elástica, Re , en porcentaje de deformación de 300 por ciento y 1 ciclo medida con una película moldeada por compresión del interpolímero de etileno/ α -olefina, y tiene una densidad, d , en gramos/centímetro cúbico, en la que los valores numéricos de Re y d satisfacen la siguiente relación cuando el interpolímero de etileno/ α -olefina está sustancialmente libre de fase reticulada:

$$Re > 1481 - 1629(d);$$

y/o

- 20 (D) tiene una fracción de peso molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se separa usando TREF caracterizada por que la fracción tiene un contenido de comonomero molar de al menos 5 por ciento mayor que la fracción de un interpolímero de etileno aleatorio comparable que eluye entre las mismas temperaturas, en el que dicho interpolímero de etileno aleatorio comparable tiene el(los) mismo(s) comonomero(s) y tiene un índice en masa fundida, densidad y contenido molar de comonomero (basado en el polímero completo) dentro de 10 por ciento del valor correspondiente al interpolímero de etileno/ α -olefina; y/o

- 25 (E) tiene un módulo de almacenamiento a 25 °C, $G'(25 \text{ }^\circ\text{C})$ y un módulo de almacenamiento a 100 °C, $G'(100 \text{ }^\circ\text{C})$, en el que la proporción de $G'(25 \text{ }^\circ\text{C})$ con respecto a $G'(100 \text{ }^\circ\text{C})$ está dentro del intervalo de 1:1 a 9:1.

El copolímero de bloques de olefina puede también tener:

- (F) una fracción molecular que eluye entre 40 °C y 130 °C cuando se separa usando TREF, caracterizada por que la fracción tiene un índice de bloques de al menos 0,5 y hasta aproximadamente 1 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn, mayor que aproximadamente 1,3; y/o

- 30 (G) un índice medio de bloques mayor que cero y hasta aproximadamente 1,0 y una distribución de peso molecular, Mw/Mn mayor que aproximadamente 1,3. Se entiende que el copolímero de bloques de olefina puede tener uno, parte, todos, o cualquier combinación de propiedades (A)-(G).

- 35 Monómeros apropiados para su uso en la preparación del presente OBC incluyen etileno y uno o más monómeros polimerizables de adición diferentes de etileno. Los ejemplos de comonomeros adecuados incluyen α -olefinas de cadena lineal o ramificada de 3 a 30 átomos de carbono, preferiblemente 3 a 20 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 4-metil-1-penteno, 3-metil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno y 1-eicoseno; ciclo-olefinas de 3 a 30, preferiblemente 3 a 20, átomos de carbono, como ciclopenteno, ciclohepteno, norborneno, 5-metil-2-norborneno, tetraciclododeceno, y 2-metil-1,4,5,8-dimetano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahidronaftaleno; di- y poliolefinas, tales como butadieno, isopreno, 4-metil-1,3-pentadieno, 1,3-pentadieno, 1,4-pentadieno, 1,5-hexadieno, 1,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,4-octadieno, 1,5-octadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, etilidennorborneno, vinil norborneno, dicitlopentadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 4-etiliden-8-metil-1,7-nonadieno y 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno; y 3-fenilpropeno, 4-fenilpropeno, 1,2-difluoroetileno, tetrafluoroetileno y 3,3,3-trifluoro-1-propeno.

- 45 En una realización, el copolímero de bloques de olefina tiene una densidad de 0,85 g/cm³ (g/cc) a aproximadamente 0,89 g/cm³ (g/cc), o de aproximadamente 0,86 g/cm³ (g/cc) a aproximadamente 0,88 g/cm³ (g/cc) o de aproximadamente 0,870 g/cm³ (g/cc) a aproximadamente 0,879 g/cm³ (g/cc).

- 50 En una realización, el copolímero de bloques de olefina tiene un índice en masa fundida (MI) de aproximadamente 0,1 g/10 minutos a aproximadamente 30 g/10 minutos, o de aproximadamente 0,1/10 minutos a aproximadamente 10 g/10 minutos, o de aproximadamente 0,1 g/10 minutos a aproximadamente 1,0 g/10 minutos, o de aproximadamente 0,1 g/10 minutos a aproximadamente 0,5 g/10 minutos o de aproximadamente 0,3 g/10 minutos a aproximadamente 0,6 g/10 minutos medido por medio de ASTM D 1238 (190 °C/2,16 kg).

El copolímero de bloques de olefina tiene un módulo secante de 2 % mayor que cero y menor que aproximadamente 150, o menor que aproximadamente 140, o menor que aproximadamente 120, o menor que aproximadamente 100 MPa, medido por medio del procedimiento ASTM D 882-02.

5 El presente OBC tiene un punto de fusión menor que aproximadamente 125 °C. El punto de fusión se mide por medio del método de calorimetría de barrido diferencial (DSC) descrito en el documento WO 2005/090427 (documento US2006/0199930).

10 En una realización, el copolímero de bloques de olefina contiene de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 25 % en peso, o de aproximadamente 11 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de un segmento duro. El segmento duro contiene de aproximadamente 0,0 % en moles a menos de 0,9 % en moles de unidades derivadas del comonomero. El copolímero de bloques de olefina también contiene de aproximadamente 70 % en peso a aproximadamente 95 % en peso, o de aproximadamente 75 % en peso a aproximadamente 90 % en peso, o de aproximadamente 80 % en peso a aproximadamente 89 % en peso de un segmento blando. El segmento blando contiene menos de 15 % en moles, o de aproximadamente 9 % en moles a aproximadamente 14,9 % en moles de unidades derivadas del comonomero. En una realización, el comonomero es buteno u octeno.

15 Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que la provisión de un contenido de comonomero de segmento blando dentro del intervalo de menos que 15 % en moles, o de aproximadamente 9 % en moles a aproximadamente 14,9 % en moles, produce una composición polimérica con nula, o sustancialmente nula, adhesividad o naturaleza pegajosa. Por ejemplo, se ha descubierto que un copolímero de bloques de olefina con 18 % en moles o más de contenido de comonomero en el segmento blando desarrolla una adhesividad tras envejecimiento a 50 °C o más. Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto que la rebaja del contenido de comonomero del segmento blando a menos que 15 % en moles, o de aproximadamente 9 % en moles a aproximadamente 14,9 % en moles, aumenta la cristalinidad del segmento blando y, de manera inesperada, reduce la adhesividad o naturaleza pegajosa de los artículos fabricados.

20 En una realización, la composición de OBC expandida en aceite incluye de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de OBC, o de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de OBC, basado en el peso total de la composición expandida en aceite. En una realización adicional, OBC es un copolímero de multi-bloques de etileno/octeno con un contenido de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de segmento duro y de aproximadamente 95 % en peso a aproximadamente 70 % en peso de segmento blando, basado en el peso total del copolímero. El segmento blando contiene de 9 % en moles a 14,9 % en moles de unidades derivadas de octeno. El OBC tiene un contenido total de octeno de 6,0 % en moles a 14,2 % en moles.

25 En algunas realizaciones, el OBC está presente en una cantidad de 10 phr a 90 phr (de 2 % en peso a aproximadamente 36 % en peso, basado en el peso total de la composición expandida en aceite) o en una cantidad de 30 phr a 70 phr (de 6 % en peso a aproximadamente 28 % en peso, basado en el peso total de la composición expandida en aceite) o en una cantidad de 40 phr a 60 phr (de 8 % en peso a aproximadamente 24 % en peso, basado en el peso total de la composición expandida en aceite), basado en el elastómero total que es 100 phr (de 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, basado en el peso total de la composición expandida en aceite).

2. Aceite

40 COMPOSICIÓN COPOLIMÉRICA CK CON BAJA ADHESIÓN

La composición de OBC expandida en aceite incluye un aceite. El aceite puede ser un aceite aromático, un aceite mineral, un aceite nafténico, un aceite parafínico, un aceite vegetal basado en triglicéridos tal como aceite de ricino, un aceite de hidrocarburo sintético tal como aceite de polipropileno o cualquiera de sus combinaciones. Un ejemplo no limitante de un aceite apropiado es un aceite mineral blanco comercializado con el nombre comercial de HYDROBRITE® 550.

En una realización, la composición OBC expandida en aceite contiene de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, o de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de aceite. El porcentaje en peso está basado en el peso total de la composición de OBC expandida en aceite.

3. Poliolefina

50 La composición OBC expandida en aceite incluye una o más poliolefinas. La poliolefina puede ser un OBC diferente, un polietileno (o polímero basado en etileno), un polipropileno (o polímero basado en propileno) un EPDM y cualquiera de sus combinaciones.

55 En una realización, la poliolefina es un polietileno. El polietileno está seleccionado entre polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de resistencia elevada en

masa fundida (HMS-HDPE), polietileno de densidad ultraelevada (UHDPE) y sus combinaciones. En una realización adicional, el polietileno tiene una densidad mayor que $0,950 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) (es decir, un HDPE).

5 En una realización, la poliolefina es un polipropileno. El polipropileno está seleccionado entre polipropileno de copolímero aleatorio (rcPP), polipropileno de copolímero de impacto (hPP + al menos un modificador de impacto elastomérico) (ICPP) o polipropileno de impacto elevado (HIPP), polipropileno de resistencia elevada en masa fundida (HMS-PP), polipropileno isotáctico (iPP), polipropileno sindiotáctico (sPP) y sus combinaciones.

10 En una realización, la poliolefina es un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM). Los materiales de EPDM son interpolímeros lineales de etileno, propileno y un dieno no conjugado tal como 1,4-hexadieno. Una clase preferida de interpolímeros que tienen propiedades divulgadas en la presente memoria se obtiene por medio de polimerización de etileno, propileno y un dieno no conjugado para preparar un elastómero EPDM. Los monómeros de dieno no conjugado adecuados pueden ser de cadena lineal, de cadena ramificada o hidrocarburos cíclicos que tienen de 6 a 15 átomos de carbono. Los ejemplos de dienos no conjugados adecuados incluyen, pero sin limitarse a ellos, dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno, 1,7-octadieno, 1,9-decadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno; 3,7-dimetil-1,6-octadieno; 3,7-dimetil-1,7-octadieno e isómeros mezclados de dihidromiriceno y dihidrocinoeno, dienos alicíclicos de anillo único, tales como 1,3-ciclopentadieno; 1,4-ciclohexadieno; 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno, y dienos de anillo enlazados o con multianillos alicíclicos condensados, tales como tetrahidroindeno, metiltetrahidroindeno, dicitlopentadieno, biciclo-(2,2,1)-hepta-2,5-dieno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno, tal como 5-metilen-2-norborneno (MNB); 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno, 5-ciclohexiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno y norbornadieno. De los dienos típicamente usados para preparar los EPDM, los dienos particularmente preferidos son el 1,4-hexadieno (HD), 5-etilideno-2-norborneno (ENB), 5-vinilideno-2-norborneno (VNB), 5-metileno-2-norborneno (MNB) y dicitlopentadieno (DCPD). Los dienos especialmente preferidos son 5-etilideno-2-norborneno (ENB) y 1,4-hexadieno (HD).

25 En algunas realizaciones, los polímeros EPDM tienen un contenido de etileno de aproximadamente 50 % a aproximadamente 75 % en peso, un contenido de propileno de aproximadamente 20 % a aproximadamente 49 % en peso, y un contenido de dieno no conjugado de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso, todos los pesos basados en el peso total del polímero. Ejemplos de polímeros de EPDM representativos para su uso incluyen Nordel IP 4770R, Nordel 3722 IP disponible en The Dow Chemical Company, Miland, MI, Vistalon 3666 disponible en ExxonMobil, Baton Rouge, LA, y Keltan 5636A disponible en DSM Elastomers Americas, Addis, LA.

30 Los polímeros EPDM, también conocidos como copolímeros de etileno, una alfa-olefina superior y un polieno, tienen pesos moleculares de aproximadamente 20.000 a aproximadamente 2.000.000 dalton o más. Sus formas físicas varían de materiales cerosos a cauchos y polímeros duros de tipo plástico. Tienen viscosidades en disolución diluida (DSV) de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 10 dl/g, medido a 30 °C en una disolución de 0,1 gramos de polímero en 100 cc de tolueno. Los polímeros EPDM también tienen una viscosidad de Mooney mayor que 50 ML (1+4) a 125 °C; y una densidad de $0,870 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) a $0,885 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) o de $0,875 \text{ g/cm}^3$ (g/cc) a $0,885 \text{ g/cm}^3$ (g/cc).

40 En algunas realizaciones, el EPDM está presente en una cantidad de 10 phr a 90 phr (de 2 % en peso a aproximadamente 36 % en peso de la composición total expandida en aceite), o en una cantidad de 30 phr a 70 phr (de 6 % en peso a aproximadamente 28 % en peso de la composición total expandida en aceite) o en una cantidad de 40 phr a 60 phr (de 8 % en peso a aproximadamente 24 % en peso de la composición total expandida en aceite), basado en el elastómero total que es 100 phr (de 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, basado en el peso total de la composición expandida en aceite).

45 En una realización, la composición de OBC expandida en aceite incluye de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 25 % en peso de poliolefina, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso de poliolefina. En otra realización, la poliolefina es HDPE.

En otra realización, la composición de OBC expandida en aceite incluye un OBC, un polietileno y EPDM.

4. Material de Relleno

50 La composición de OBC expandida en aceite incluye un material de relleno. Ejemplos no limitantes de materiales de relleno apropiados incluyen talco, carbonato de calcio, tiza, sulfato de calcio, arcilla, caolín, sílice, vidrio, sílice pirógena, mica, wollastonita, feldespato, silicato de aluminio, silicato de calcio, alúmina, alúmina hidratada tal como trihidrato de alúmina, microesferas de vidrio, microesferas cerámicas, microesferas termoplásticas, barita, harina de madera, fibras de vidrio, polvo de mármol, polvo de cemento, óxido de magnesio, hidróxido de magnesio, óxido de antimonio, óxido de cinc, sulfato de bario, dióxido de titanio y titanatos.

55 En una realización, la composición de OBC expandida en aceite contiene de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso de material de relleno, o de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de material de relleno. En una realización adicional, el material de relleno es carbonato de calcio.

El OBC, aceite, poliolefina y el material de relleno se someten a formación de compuestos para formar la composición de OBC expandida en aceite tal como por medio de mezcla en masa fundida y/o mezcla por extrusión, por ejemplo. La composición se puede posteriormente someter a moldeado para dar lugar a estructuras deseadas tales como placas, películas y/o pellas.

5 En una realización, la composición de OBC expandida en aceite no contiene halógenos.

En una realización, la composición de OBC expandida en aceite no contiene ftalato.

Sorprendentemente, los solicitantes descubrieron que la provisión de (i) de un OBC con un contenido de comonomero de segmento blando dentro del intervalo de menos que 15 % en moles, o de aproximadamente 9 % en moles a aproximadamente 14,9 % en moles, y (ii) una poliolefina en la presente composición expandida en aceite y
 10 (iii) un material de relleno produce de manera inesperada una composición de OBC expandida en aceite con adhesividad o adhesión nula o sustancialmente nula. El término "adhesión", según se usa en la presente memoria, es la capacidad de un material para adherirse a otro material. La adhesión se cuantifica en términos de fuerza de adhesión. La "fuerza de adhesión" es una medida de la fuerza (en Newton) necesaria para separar dos materiales en contacto uno con el otro. La medición de la fuerza de adhesión se describe con detalle en la siguiente sección de
 15 "métodos de ensayo". La expresión "carente de adhesión", según se usa en la presente memoria, es una composición polimérica con una fuerza de adhesión que es menor que 0,013 N tras la exposición a 70 °C durante una semana.

Tras la exposición a 70 °C durante una semana, la presente composición de OBC expandida en aceite tiene una fuerza de adhesión de 0,0 N a menos que 0,1 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que
 20 aproximadamente 0,05 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que aproximadamente 0,04 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,03 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,02 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,013 N.

Sorprendentemente, los solicitantes han descubierto también que una composición expandida en aceite con (i) 2%-
 25 60 % en peso de OBC, presentando OBC un contenido de comonomero de segmento blando de aproximadamente 9 % en moles a menos que 15 % en moles mezclado con (ii) una poliolefina reduce de manera inesperada el sangrado de aceite al tiempo que mantiene la suavidad de las composiciones de OBC expandidas en aceite. La expresión "sangrado de aceite" es el fenómeno por medio del cual el aceite migra desde el interior de un componente polimérico hasta la superficie del componente polimérico. El sangrado de aceite hace que la superficie sea pegajosa y/o resbaladiza. Normalmente, el sangrado de aceite tiene como resultado una "sensación" adversa (características hápticas) y/o "características ópticas" adversas (aspecto visual). La expresión "exudación de aceite" es el proceso
 30 del aceite que se mueve desde una ubicación interior hasta una superficie de un componente polimérico. La exudación de aceite da lugar al sangrado de aceite. En otras palabras, el sangrado de aceite es el resultado final de la exudación. El sangrado de aceite se ve acelerado por temperaturas elevadas.

Se evalúa el sangrado de aceite por medio de un índice normalizado de sangrado de aceite (NOBI). NOBI es una
 35 medición óptica de la cantidad de aceite absorbido sobre un papel de cigarrillo a partir de una composición polimérica que contiene aceite. NOBI se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Índice Normalizado de Sangrado en Aceite} = 100 \cdot (\% \text{ de muestra en escala de grises} - \% \text{ de control en escala de grises}) / (100 - \% \text{ de control en escala de grises})$$

La expresión "% de muestra en escala de grises" es la escala de grises en porcentaje medida sobre la muestra
 40 curada y "el control de escala de grises en %" es una medición sobre hoja de papel de cigarrillo no tratada y no curada. NOBI está dentro del intervalo de 0-100. Cuando NOBI = 100, el papel se satura y el ensayo no registra sangrado de aceite más allá de ese nivel.

En una realización, la composición de OBC expandida en aceite tiene un índice normalizado de sangrado de aceite
 45 menor que 20, o menor que 10, o de 0 a menos que 20, o de 0 a menos que 10, o de 0 a menos que 5, tras 1 semana a 23 °C.

En una realización, la composición de OBC expandida en aceite tiene un NOBI de menos que 20, o de
 aproximadamente 5 a menos que 20, tras 3 semanas a 23 °C.

En una realización, la presente composición tiene un NOBI de menos que 50, o de 0 a menos que 50, o de 0 a
 menos que 10, tras 3 semanas a 70 °C.

50 En una realización, la presente composición de OBC expandida en aceite tiene una dureza de Shore A de aproximadamente 40 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 90.

La divulgación proporciona otra composición. En una realización, se proporciona una composición copolimérica de
 55 bloques de olefina expandida en aceite e incluye un OBC, un aceite, una poliolefina y un material de relleno. El OBC es un copolímero de multi-bloques de etileno/ α -olefina con segmentos duros y segmentos blandos. Los segmentos blandos contienen de aproximadamente 9 % en moles a menos que 15 % en moles de contenido de comonomero.

ES 2 538 976 T3

La composición tiene un valor de NOBI menor que 50, o de 10 a menos que 50, tras la exposición a 70 °C durante una semana, y/o tras la exposición a 70 °C durante tres semanas. La composición también tiene una dureza de Shore A de aproximadamente 50 a aproximadamente 90.

5 En una realización, la composición, cuando se expone a 70 °C durante una semana exhibe una fuerza de adhesión menor que 0,1 N, o de aproximadamente 0,0 N (o mayor que 0,0 N) a menos que aproximadamente 0,05 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que aproximadamente 0,04 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,03 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,02 N, o de aproximadamente 0,0 N (o más que 0,0 N) a menos que 0,013N.

10 En una realización, la poliolefina es un polietileno con una densidad mayor que 0,950 g/cc (un polietileno de alta densidad).

En una realización, la composición incluye de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 30 % en peso a aproximadamente 40 % en peso de aceite, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 15 % en peso de polietileno, y de aproximadamente 25 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de material de relleno. En una realización adicional, OBC es un copolímero de multi-bloques de etileno/octeno.

15 La divulgación proporciona otra composición. En una realización, se proporciona el copolímero de bloques de olefina expandido en aceite e incluye un OBC, un polietileno y un material de relleno. El OBC es un interpolímero de multibloque de etileno/ α -olefina con segmentos duros y segmentos blandos, conteniendo los segmentos blandos de aproximadamente 9 % en moles a menos que 15 % en moles de contenido de comonomero. La composición tiene las siguientes propiedades tras la exposición a 70 °C durante una semana: (i) una fuerza de adhesión menor que 0,013 N, o de 0,0 N a menos que 0,013N; y (ii) una dureza de Shore A de aproximadamente 40 a aproximadamente 90, o de aproximadamente 50 a aproximadamente 70.

20 En una realización, la composición tiene un NOBI menor que 50, o de 0 a menos que 50, tras 1 semana a 70 °C. En una realización adicional, la composición tiene un NOBI de menos que 50, o de 0 a menos que 50, o de 0 a menos que 10, tras 3 semanas a 70 °C.

25 En una realización, el polietileno tiene una densidad mayor que 0,95 g/cc.

En una realización, la composición tiene un valor de deformación permanente por compresión de aproximadamente 40 % a aproximadamente 70 %, o de aproximadamente 45 % a aproximadamente 65 %, o de aproximadamente 50 % a aproximadamente 60 %. La deformación permanente por compresión se mide de acuerdo con ASTM D 395.

30 Cualquiera de las composiciones de copolímero de bloques de olefina expandida en aceite anteriores puede comprender dos o más realizaciones divulgadas en la presente memoria.

35 Se puede modificar OBC por medio de dichos procesos como tratamiento de haz de electrones o de peróxido con el fin de alterar la reología del polímero. Se proporcionan haz de electrones y peróxido como ejemplos únicamente y no se pretende que sean limitantes. Estos tratamientos tienen como resultado una escisión de la cadena y episodios de reticulación. Cuando se equilibran estos episodios de manera apropiada, por ejemplo por medio del control de la dosis de haz de electrones, se puede aumentar la proporción de reología de OBC sin una disminución significativa del peso molecular del polímero.

40 Cualquiera de las composiciones de copolímero de bloques de olefina expandidas en aceite anteriores se puede preparar para dar lugar a un artículo o se puede preparar para dar lugar a un componente de un artículo. Ejemplos no limitantes apropiados de artículos apropiados incluyen artículos duraderos para aplicaciones de automoción, construcción, médicas, bebidas y alimentos, eléctricas, electrodomésticos, maquinaria de oficina y aplicaciones para el consumidor. En algunas realizaciones, las composiciones se usan para fabricar partes duraderas flexibles o artículos seleccionados entre juguetes, mangos, asideros de tacto suave, bandas de rozadura para parachoques, pavimentos, planchas para suelo de automóviles, ruedas, ruedecillas, pies para muebles y equipos, rótulos, juntas, obturadores tales como obturadores estáticos y dinámicos, puertas para automóvil, barras de protección para parachoques, componentes de parrillas, paneles para balancines, tubos de goma, forros, suministros para oficinas, juntas, revestimientos, diafragmas, tubos, tapas, tapones, puntas para émbolos, sistemas de suministro, baterías de cocina, calzado, cámaras de aire para calzado y suelas para calzado. En algunas realizaciones, las composiciones se usan para fabricar partes duraderas o artículos que requieren una elevada resistencia frente a la tracción y baja deformación permanente por compresión. En realizaciones adicionales, las composiciones se usan para fabricar partes duraderas o artículos que requieren una elevada temperatura superior de servicio y un módulo reducido.

Definiciones

55 Todas las referencias a la Tabla Periódica de los Elementos en esta memoria serán a la Tabla Periódica de los Elementos, publicada y registrada por CRC Press, Inc., 2003. También, cualquier referencia a un grupo o grupos será al grupo o grupos reflejados en esta Tabla Periódica de los Elementos, usando el sistema IUPAC para numerar los grupos. A no ser que se indique lo contrario, o resulte implícito a partir del contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso.

5 Cualquier intervalo numérico referido en la presente memoria, incluye todos los valores desde el valor inferior al valor superior, en incrementos de una unidad, siempre que haya una separación de al menos dos unidades entre cualquier valor inferior y cualquier valor superior. A modo de ejemplo, si se afirma que la cantidad de un componente, o un valor de una propiedad física o de composición, tal como, por ejemplo, la cantidad de un
 10 componente de mezcla, temperatura de reblandecimiento, índice en masa fundida, etc., está entre 1 y 100, se pretende que todos los valores individuales, tales como, 1, 2, 3, etc., y todos los subintervalos, de 1 a 20, de 55 a 70, de 97 a 100, etc. se enumeren expresamente en la presente memoria descriptiva. Para valores que sean menores que uno, se considera que una unidad es 0,0001, 0,001, 0,01 o 0,1, como sea apropiado. Estos son sólo ejemplos de lo que se pretende específicamente y se tiene que considerar que todas las combinaciones posibles de valores numéricos entre el valor más bajo y el valor más alto enumerado se indican expresamente en esta solicitud. En otras palabras, cualquier intervalo numérico citado en la presente memoria incluye cualquier valor o sub-intervalo dentro del intervalo comentado. Se han enumerado intervalos numéricos, como se comenta en la presente memoria, índice de referencia en masa fundida, caudal en masa fundida y otras propiedades.

15 El término "mezcla" o la expresión "mezcla polimérica", según se usan en la presente memoria, es una mezcla de dos o más polímeros. Dicha mezcla puede ser o no miscible (sin fases separadas a nivel molecular). Dicha mezcla puede tener o no separación de fases. Dicha mezcla puede contener o no una o más configuraciones de dominio, determinadas por espectroscopia de transmisión de electrones, dispersión de luz, dispersión de rayos X y otros métodos conocidos en la técnica.

20 El término "composición," como se usa en la presente memoria, incluye una mezcla de materiales que comprende la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición.

25 El término "que comprende", y los derivados del mismo, no pretende excluir la presencia de cualquier otro componente, etapa o procedimiento, tanto si se han descrito en la presente memoria como si no. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas en la presente memoria mediante el uso del término "comprende" pueden incluir cualquier otro aditivo, adyuvante o compuesto, tanto si es polimérico como si tiene otra forma, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consiste esencialmente en" excluye del alcance de cualquier relación posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no son esenciales para el funcionamiento. La expresión "consiste en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se indique o enumere específicamente. El término "o", a menos que se indique lo contrario, se refiere a los miembros enumerados individualmente, así como en cualquier combinación.

30 El índice normalizado de sangrado de aceite (NOBI) es una medición óptica de la cantidad de aceite absorbido sobre papel de cigarrillo a partir de una composición polimérica que contiene aceite.

35 El término "polímero" es un compuesto macromolecular preparado por medio de polimerización de monómeros del mismo tipo o de tipo diferente. "Polímero" incluye homopolímeros, copolímeros, terpolímeros, interpolímeros, etcétera. El término "interpolímero" significa un polímero preparado por la polimerización de al menos dos tipos de monómeros o comonómeros. Incluye, pero no se limita a ellos, copolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de dos tipos de monómeros o comonómeros diferentes, terpolímeros (que normalmente se refiere a polímeros preparados a partir de tres tipos diferentes de monómeros o comonómeros) y tetrapolímeros (que usualmente se refiere a polímeros preparados a partir de cuatro tipos diferentes de monómeros o comonómeros), y similares.

Metodos de ensayo

45 La deformación permanente por compresión se mide según la norma ASTM D 395. La muestra se prepara apilando discos redondos de 25,4 mm de diámetro de espesores de 3,2 mm, 2,0 mm y 0,25 mm hasta que se alcanza un espesor total de 12,7 mm. Los discos se cortan a partir de las placas moldeadas por inyección que son de 4" por 6" por 0,125". Se mide la deformación permanente por compresión trascurridas 24 horas a una deformación de 25 % a 70 °C o 23 °C.

La densidad se mide según la norma ASTM D792.

50 Se lleva a cabo calorimetría de barrido diferencial (DSC) en muestras de ensayo moldeadas por compresión usando instrumentos TA Q100 y Q1000 DSC y una cazoleta sellada frente a pliegues Perkin Elmer. Se equilibran las muestras a -90 °C durante 5 minutos, posteriormente se calientan a 10 °C/minuto hasta 180 °C (captura la "Primera Curva de DSC Térmica"), se mantiene durante 5 minutos, posteriormente se enfría a 10 °C/minuto hasta -90 °C (captura la "curva de cristalización"), se mantiene durante 5 minutos, posteriormente se calienta hasta 180 °C (captura de la "Segunda Curva DSC Termica"). Se analizan los datos usando un soporte lógico TA Universal Analysis tras completar la operación.

55 Se mide el Índice en Masa Fundida (MI) de acuerdo con ASTM D 1238, Condición 190 °C/2,16 kg.

El índice normalizado de sangrado de aceite (NOBI) es una medición óptica para comparar las características de sangrado de aceite. Las placas moldeadas se someten a curado durante 24 horas, 1 semana, 3 semanas (a 23 °C y

70 °C) al tiempo que se dejan en reposo sobre hojas de papel de cigarrillo ZigZag™ (disponible en ZigZag Corp.). Tras el curado, se retira el papel de cigarrillo y se detecta ópticamente frente a un fondo negro para medir el alcance del sangrado de aceite.

5 Se lleva a cabo la detección usando un detector/fax/copiadora Xerox WorkCentre M118i. Se detecta la imagen en modo "Texto" a 200 dpi, y se guarda como archivo TIFF. Se abre el archivo TIFF en MS Paintbrush, se recorta de dos lados y posteriormente se guarda. A continuación, se abre la imagen en Photoshop CS2 (v.9) y se recorta de los otros dos lados. Se abre el archivo TIFF en MS Paintbrush, se recorta de dos lados y posteriormente se guarda. El "modo texto" es una imagen bi-tonal. El porcentaje de píxeles negros de la imagen es el resultado deseado. Se obtiene la imagen en modo texto en este soporte lógico en primer lugar convirtiéndola en una imagen de escala de grises de 8-bit para que se pueda crear un histograma en escala de grises, con 2 niveles de escala de grises, de 0 (negro) a 255 (blanco). El porcentaje del nivel 0 de escala de grises en el histograma es el mismo que el porcentaje de píxeles negros. (Este valor se denomina "% de escala de grises" pero se puede describir de forma más precisa como "% de píxeles negros" en la imagen bi-tonal).

Se calcula el índice normalizado de sangrado de aceite (NOBI) de acuerdo con la siguiente ecuación:

15 Índice Normalizado de Sangrado en Aceite = $100 \cdot (\% \text{ de muestra en escala de grises} - \% \text{ de control en escala de grises}) / (100 - \% \text{ de control en escala de grises})$

La expresión "% de muestra en escala de grises" es el porcentaje de escala de grises medido sobre la muestra curada y, "% de control de escala de grises" es una medición sobre una hoja de papel de cigarrillo no tratada y no curada. NOBI tiene un intervalo de 0 a 100. Cuando NOBI = 100, el papel se satura y el ensayo no registra sangrado de aceite más allá de ese nivel. La Figura 1 muestra cuatro ejemplos de escala de grises: 20,1%, 34,6%, 51,6% y 100% de escala de grises.

La dureza de Shore A se mide sobre placas moldeadas de acuerdo con ASTM D2240. Este método permite las mediciones de dureza basadas bien en la indentación inicial o bien en la indentación tras un período específico de tiempo, o ambas. En este caso, se usa un tiempo especificado de 10 segundos.

25 Se recogen los datos de dispersión de rayos-x con ángulo pequeño (SAXS) usando un Generador de rayos-x de Fuente Micro Rigaku con radiación de Cu y un detector de área 2D. Se colocan las muestras en el haz usando un motor por etapas de precisión controlado por medio de un PC usando un soporte lógico Labview. Se analizan los datos usando SCATTER y se corrigen en cuanto al fondo de aire.

30 Se mide la Fuerza de Adhesión como se muestra a continuación. Se moldean las muestras por compresión o inyección para dar lugar a placas con un espesor de 0,125 pulgadas. Se cortan las muestras en bandas de 1" x 6" en intervalos de 1". Se curan las muestras a temperatura elevada si queda garantizada. Se cortan hojas Mylar® en bandas de 1" x 6", se conforman para dar lugar a bucles con dimensiones de 1" x 5". Tras el curado, se enfrían las muestras hasta temperatura ambiente. Se usa una cinta de doble cara para fijar la muestra de ensayo a la plataforma con el fin de evitar que se separe de la superficie. Se coloca el bucle en el interior de mangos neumáticos de un Instron™ 5564 y se alinean en paralelo a la placa. Se rebaja el bucle a una tasa de 300 %/minuto cubriendo la superficie 1" x 1" de la placa. Se usa un nuevo bucle con cada medición tomada. Se presentan la Fuerza de Adhesión Media (N) y la desviación estándar tras cinco lecturas por cada muestra de ensayo. Se toma una medición por cada parte de 1" x 1" de muestra.

Rugosidad Superficial

40 Se crea rugosidad superficial en un molde por medio de tratamiento con arena de una placa con terminación de espejo. Se mide la rugosidad superficial del molde usando un perfilómetro (perfilómetro Dektak 150 stylus) usando los siguientes parámetros. Se mide la rugosidad superficial tanto en la dirección paralela como en la dirección perpendicular a la dirección de tratamiento con arena. Los valores de rugosidad superficial son Ra, rugosidad media, para la dirección perpendicular. Ra (Rugosidad Media), conocida de manera apropiada como media Aritmética (AA) y Media de Línea Central (CL), es la desviación de la media aritmética con respecto a la línea media dentro de la longitud de evaluación.

Diez barridos de línea por muestra

Tipo de Barrido: Convencional

Estilo de Radio: 2,5 µm

50 Longitud de Barrido 15000,0 µm

Duración 90 segundos

Resolución 0,556 µm/muestra

Fuerza 1,00 mg

Intervalo de Medición 524 µm

Perfil de Cresta & Valle

Intervalo de Representación Automático

Valor límite de filtro de paso corto 100,0 µm

5 Valor límite de filtro de paso largo 1500,0 µm

R. Cursor Pos: 100,0 µm Anchura: 40,0 µm

M. Cursor Pos: 14750,0 µm Anchura: 40,0 µm

A modo de ejemplo y no de limitación, a continuación se proporcionan ejemplos de la presente divulgación.

EJEMPLOS

10 **1. Materiales**

A. Copolímero de Bloques de Olefina

El copolímero de bloques de olefina se encuentra disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI).

15 (i) INFUSE™ 9007 - 0,5 g/10 min MI, copolímero de bloques de olefina de densidad 0,866 g/cc (OBC), con separación de segmento duro/blando 11/89 en porcentaje en peso y 18 % en moles de octeno en el segmento blando, y 15,6 % en moles de octeno total.

(ii) INFUSE™ 9000 - 0,5 g/10 min MI, densidad de OBC 0,877 g/cc, con separación de segmento duro/blando de 25/75 en porcentaje en peso, 18 % en moles de octeno en el segmento blando y 12,7 % en moles de octeno total.

20 (iii) OBC 3 - 0,5 g/10 min MI, densidad de OBC de 0,877 g/cc, 130 ppm de Zn, con una separación de segmento duro/blando de 11/89 en porcentaje en peso, 13 % en moles de octeno en el segmento blando y 11,2 % en moles de octeno total. La Tabla 1 siguiente muestra las propiedades para tres OBC..

Tabla 1

Propiedad		Método	INFUSE 9007	INFUSE 9000	OBC 3
Índice de Fusión	dg/min	ASTM D1238	0,5	0,5	0,5
Densidad	g/cm ³	ASTM D792	0,866	0,877	0,877
Punto de Fusión	°C	DSC	120	120	120
Tg	°C	DSC	-60	-60	-54
Dureza	Shore A	ASTM D2240	60	75	76
100 % Módulo	MPa	ASTM D1708	1,4	2,6	2,8
Resistencia Máxima frente a la Tracción	MPa	ASTM D1708	11,1	14,1	19,7
Estiramiento de Tracción	%	ASTM D1708	1560	1270	975
Deformación Permanente por Compresión, 23°C	%	ASTM D395	17	15	23

ES 2 538 976 T3

Propiedad		Método	INFUSE 9007	INFUSE 9000	OBC 3
Deformación Permanente por Compresión, 70°C	%	ASTM D395	53	40	60

B. Aceite

Hydrobrite 550 (Sonneborn) - aceite mineral con contenido normal parafínico de 70% y nafténico de 30% y 541 MW medio.

5 **C. Poliolefina**

Dow DMDA-8920 NT 7 (Dow HDPE 8920) es un polietileno de alta densidad disponible en The Dow Chemical Company. Dow HDPE 8920 tiene una densidad de 0,954 g/cc, MI de 20 g/10/minutos y un punto de fusión de 130°C.

Dow hPP 700-12 es un polipropileno disponible en The Dow Chemical Company. Dow hPP 700-12 tiene una densidad de 0,900 g/cc (ASTM D792) y un caudal en masa fundida de 12 (230 °C/2,16 kg, ASTMD1238).

10 NORDEL IP 4770 es un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno (EPDM) disponible en The Dow Chemical Company (Midland, MI) y tiene las siguientes propiedades: densidad de 0,872 g/cc, viscosidad de Mooney (ML 1+4, 257 F) de 70, contenido de etileno de 70 % en peso y contenido de ENB de 5 % en peso.

15 Vistalon 3666 es un EPDM disponible en ExxonMobil Chemical Company (Houston, TX) y tiene las siguientes propiedades: viscosidad de Mooney de 52, contenido de etileno de 64 % en peso y contenido de ENB de 4,5 % en peso.

D. Material de Relleno

Carbonato de calcio- Atomite (disponible en IMERYS Performance Minerals)

2. Preparación

20 La Tabla 2 siguiente proporciona las composiciones de las Muestras A', B', 1, 2 y 3. Las muestras A y B son comparativas. Las cantidades se proporcionan en porcentaje en peso basadas en el peso total de la composición.

Tabla 2

Muestra núm.	A'	B'	1	2	3
	61 Shore A	53 Shore A	53 Shore A	62 Shore A	70 Shore A
KRATON G1651 E	22,0	0	0	0	0
INFUSE 9007	0	27,1	0	0	0
OBC 3	0	0	28,2	27,0	26,0
Aceite (Hydrobrite 550)	41,8	35,1	36,6	35,2	33,7
Material de Relleno (Atomite CaCO ₃)	21,7	27,0	28,2	27,0	26,0
Poliolefina (DOW HDPE 8920)	0	0	(7,0	10,8	14,3
Poliolefina (DOW hPP 700-12)	14,3	10,8	0	0	0

25 Se someten las muestras 1-3 de la Tabla 2 a formación de compuestos por medio de un extrusor de doble husillo Werner & Pleiderer ZSK-30 y se pulverizan con una bomba Zenith accionada por medio de un motor Dayton DC. Se pulverizan las muestras 1-3 con un sistema de peletización sumergible de laboratorio Gala LPU. A continuación, las Tablas 3 y 4 proporcionan las condiciones de procesado.

Tabla 3

Condiciones de Formación de Compuestos				
Muestra núm.		1	2	3
	Shore A	53	62	70
Temp Zona 1 /Alimentación	°C	n/a	n/a	n/a
Temp Zona 2	°C	120	122	119
Temp Zona 3	°C	175	172	168
Temp Zona 4	°C	170	175	172
Temp Zona 5	°C	165	166	168
Temperatura de la Boquilla	°C	140	119	111
Adaptador	°C	150	150	150
Dispositivo de peletización RPM	rpm1	400	1400	1400
Presión de Boquilla	psig	147	157	161
Temperatura de masa fundida	°C	147	157	161
Extrusor RPM	RPM	202	202	200
Momento del Extrusor	%	44	42	44
Alimentador N° 1	kg/h	7,0	7,9	8,7
Alimentador N° 2	kg/h	5,6	5,6	5,6
Bomba de Aceite N° 1	kg/h	5,1	5,1	5,1
Bomba de Aceite N° 2	kg/h	2,2	2,2	2,2
Tasa de Operación Total	kg/h	19,9	20,8	21,6

Se moldean las muestras 1-3 para dar lugar a placas pulidas de espejo de 4" x 6" x 0,125" en las condiciones que se muestran en la Tabla 4 siguiente.

5

Tabla 4

Condiciones de Moldeo por Inyección	
Temperaturas	Todas las Muestras
Temp Zona 1 °	°C 204
Temp Zona 2 °	°C 204

Condiciones de Moldeo por Inyección		
Temperaturas	Todas las Muestras	
Temp Zona 3 °	°C	204
Temp Zona 4 °	°C	204
Temperatura de la Boquilla	°C	204
Temperatura de masa fundida	°C	16
Extrusor		
RPM	m/min	30
Retro Presión	bar	15
Dosificación	cm ³	70
Inyección Óptima		
Velocidad de inyección	cm ³ /s	25
Posición de Transferencia	cm ³	15
Presión en la Transferencia	Bar	264
Tiempo de llenado	s	2,37
Compresión de vapor	cm ³	6,2
Retención		
Presión	Bar	275
Tiempo		
Tiempo de retención	s	50
Tiempo de enfriamiento	s	20
Dosificación	s	6,2
Tiempo de ciclo	s	79,5

La Figura 2 muestra los valores de fuerza de adhesión y dureza de Shore A para las muestras 1-3 tras la exposición a 70 °C durante 1 semana. También se muestra en la Figura 2 una zona libre de adhesión tal y como viene indicado por la línea horizontal de la caja que indica una fuerza de adhesión de 0,013 N. Las muestras bajo esta línea se encuentran libres de adhesión.

5

La Figura 3 muestra los valores de NOBI y dureza de Shore A para las muestras 1-3 tras una exposición a 23 °C durante 3 semanas.

ES 2 538 976 T3

La Figura 4 muestra los valores de NOBI y dureza de Shore A para las Muestras 1-3 tras exposición a 70 °C durante 3 semanas.

La Figura 5 muestra los valores de deformación permanente por compresión (%) y dureza de Shore A para las Muestras 1-3 tras exposición a 70 °C durante 24 horas.

- 5 Los datos de las Figuras 2-5 representan Muestras 1-3 con adhesión baja (o nula), con bajo sangrado (NOBI menor que 50) y naturaleza blanda (Shore A 50-90).

La Tabla 5 muestra las propiedades de las muestras A, B y 1-3.

Tabla 5 - Propiedades de las muestras A', B' y 1-3.

	A'	B'	1	2	3
Fuerza de Adhesión (70 °C, 1 semana [N])	0,0057	0,4429	0,0141	0,0118	0,0118
NOBI (23°C, 3 semanas)	12	7	4	2	6
NOBI (70°C, 3 semanas)	28	44	11	6	4
Deformación Permanente por Compresión, 23°C	24	27	23	29	31
Deformación Permanente por Compresión, 70°C	49	71	51	49	52
Resistencia de Tracción, psi	1076	421	554	650	774
Esfuerzo de tracción a 100 %, psi	272	229)	203	291	403

10 Conjunto de Ejemplos 2

Se prepara el siguiente conjunto de Ejemplos de forma similar a las Muestras 1-3. Las Tablas 6 y 7 muestran formulaciones y propiedades de las Muestras con 160 phr y 190 phr de aceite respectivamente.

Tabla 6: Formulaciones (en phr) y Propiedades con 160 phr de Aceite

	4	5	6	7	8	9	10	11	A	B	C	D	E
OBC3	50	50	50	50	100	100	100	100	0	0	0	0	50
EPDM 1 (NORDEL IP 4770)	50	50	50	50	0	0	0	0	100	100	100	100	50
HDPE 8920	25	40	55	70	25	40	55	70	25	40	55	70	-
hPP 700-12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	40
Aceite- Hydrobrite 550	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160	160
Material de relleno Atomite CaCO ₃	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Dureza, Shore A	50	56	63	68	45	55	64	70	47	54	63	68	61
Adhesión (70 °C, 1 semana)	0,0221	0,0064	0,0063	0,0058	0,0208	0,0185	0,0524	0,0367	0,0073	0,0069	0,0055	0,0072	0,1200
NOBI (23 C, 3 semanas)	0	4	3	7	16	1	17	4	8	9	2	8	-4
NOBI (70 °C, 3 semanas)	8	11	1	10	3	14	15	53	17	8	2	7	16
Deformación Permanente por Compresión, 23°C	24	27	29	28	24	25	27	28	23	24	24	28	24
Deformación Permanente por Compresión, 70°C	57	56	61	55	56	58	58	54	67	64	58	53	80
Resistencia de Tracción, psi	409	507	558	635	476	554	644	714	388	464	510	573	295
Esfuerzo de tracción a 100 %, psi	167	232	280	341	161	213	288	343	155	200	265	322	824
Proporción de Reología	4,7	5,4	5,5	4,5	2,6	2,6	2,6	2,6	8,0	7,9	7,5	8,2	9,7

Tabla 7: Formulaciones (en phr) y Propiedades con 190 phr de Aceite

	F	G	H	I	J	12	13	14	K	15
OBC 3	0	0	0	0	50	50	50	50	50	50
EPDM 1 (NORDEL IP 4770)	100	100	100	100	50	50	50	0	88	88
EPDM 2 (Vistalon 3666)	0	0	0	0	0	0	0	0	25	70
HDPE 8920	25	40	55	70	25	40	55	70	190	190
Aceite- Hydrobrite 550	190	190	190	190	190	190	190	190	100	100
Material de Relleno- Atomite CaCO3	100	100	100	100	100	100	100	100	64	36
Dureza, Shore A	44	53	55	65	48	53	57	64	0,0077	0,0312
Fuerza de Adhesión (70 °C, 1 semana [N]	0,0843	0,0448	0,0556	0,0077	0,0312	0,0196	0,0129	0,0191	0,1590	0,0081
NOBI 23°C (3 semanas)	11	11	2	8	13	5	10	11	9	6
NOBI 70° C (3 semanas)	12	13	4	3	4	0	11	40	11	26
Deformación Permanente por Compresión (23 °C) [%]	23	28	28	37	26	27	31	33	26	30
Deformación Permanente por Compresión (70 °C) [%]	72	64	65	58	62	59	58	57	51	53
Esfuerzo de Tracción a 100% [psi]	143	194	202	292	160	188	255	345	138	264
Resistencia de tracción [psi]	544	558	583	635	492	538	612	696	349	503
Proporción de Reología	14,0	10,9	33,3	13,3	6,4	5,8	4,7	9,2	30,2	9,6

5 Como se muestra en la Figura 6 y Figura 9, los ejemplos de la invención 4-11 de la Tabla 5 con 160 phr de aceite tienen baja adhesión y baja deformación permanente por compresión. Los ejemplos de la invención combinan la ventaja de las formulaciones preparadas con NORDEL 4770 (EPDM), es decir, baja adhesión y elevada proporción de reología, con la ventaja de las formulaciones preparadas con OBC, es decir, baja deformación permanente por compresión en un intervalo reducido de Shore A. En general, las formulaciones preparadas con OBC o OBC+EPDM tienen los valores más reducidos de deformación permanente por compresión dentro del intervalo de materiales Shore A preparados. Al mismo tiempo, se logra un rendimiento reducido de adhesión para las formulaciones de EPDM y las formulaciones de OBC/EPDM por debajo de aproximadamente 50 Shore A. Los ejemplos 12-15 con 190 phr de aceite se muestran en la Tabla 6. De nuevo, se logra una combinación de baja adhesión y baja deformación permanente por compresión con los ejemplos de la invención formulados con mezclas de OBC/EPDM. Los datos de adhesión y deformación permanente por compresión para los ejemplos de la Tabla 6 se muestran en la Figura 10 y Figura 11.

15 La presente combinación de la invención de baja adhesión y baja deformación permanente por compresión, resulta inesperada, especialmente cuando se consideran otras propiedades. Para una propiedad tal como la resistencia máxima de tracción, se obtienen valores de la propiedad que se encuentran próximos a los valores medios entre dos casos de elastómero de componente individual (véase la Figura 8), en lugar de valores que están próximos a los correspondientes a un caso de elastómero de componente individual o al otro caso.

Ejemplos de Efecto de Textura Superficial

20 Los Ejemplos del efecto de la textura superficial sobre la adhesión para dos compuestos diferentes se muestran en la Tabla 8 siguiente. Como se muestra, cuando se usan moldes texturados, la fuerza de adhesión es significativamente menor. El nivel de rugosidad superficial para lograr adhesión reducida varía con la formulación pero, según se ilustra en un molde con una rugosidad de 0,41 µm, tiene como resultado una adhesión reducida para ambas formulaciones. Las condiciones de moldeo usadas para estos ejemplos se incluyen a continuación. Nótese que estas condiciones de moldeo difieren de las usadas en otros ejemplos.

25 Tabla 8

		L	16	17	M	N	18
Composición (phr)	OBC 3	100	100	100	100	100	100
	Hydrobrite 550	130	130	130	130	130	130
	Atomite CaCO3	100	100	100	100	100	100
	HDPE 8920	25	25	25	40	40	40
	Ra de Molde (µm)	espejo	0,29	0,41	espejo	0,29	0,41
Propiedades	Ra de Placa (µm)	0,12	0,28	0,49	0,12	0,25	0,41
	Dureza, Shore A	53	53	53	62	62	62
	Fuerza de Adhesión (70 °C, 1 semana [N])	0,720	0,008	0,008	0,814	0,482	0,012
	Desv. Est. Adhesión	0,306	0,001	0,004	0,082	0,189	0,011

Tabla 9

Condiciones de Moldeo Normales	
Temperaturas de Molde y Recipiente	
Zona de Tolva (°C)	38
Temperatura de la Zona 1 (°C)	121
Temperatura de la Zona 2 (°C)	232
Temperatura de la Zona 3 (°C)	232
Temperatura de la Zona 4 (°C)	232
Temperatura de la Zona 5 (°C)	232
Temperatura de la Boquilla (°C)	170
Temperatura del Molde (°F)	120
Extrusor	
RPM (1/min)	150
Retropresión (Bar)	15
<i>Tiempo Plast. (s)</i>	7,97
Dosificación (ccm)	80
Retrosucción (ccm)	5
Inyección Óptima	
Velocidad de inyección #1 (ccm/s)	25
Presión de inyección #1 (bar)	2000
<i>Tiempo de inyección #1 (s)</i>	2,62
Posición de conmutación (ccm)	20
<i>Presión en masa fundida de conmutación (bar)</i>	339
<i>Presión máxima en masa fundida (bar)</i>	344
Compresión de vapor (ccm)	15,7

ES 2 538 976 T3

Retención	
Presión de retención (Bar)	200
Tiempo de retención (s)	30
Tiempo	
Tiempo de enfriamiento (s)	20
Tiempo de Ciclo (s)	61

REIVINDICACIONES

1. Una composición de copolímero de bloques de olefina expandida en aceite que comprende:
- 5 un copolímero de bloques de olefina que comprende segmentos duros y segmentos blandos, comprendiendo los segmentos blandos de 9 % en moles a menos que 15 % en moles de contenido de comonómero;
- un aceite;
- una o más poliolefinas;
- un material de relleno; y
- presentando la composición las siguientes propiedades tras exposición a 70 °C durante una semana
- 10 una fuerza de adhesión menor que 0,1 N o un índice de sangrado de aceite normalizado menor que 50; y
- una dureza de Shore A de 40 a 90.
2. La composición de la reivindicación 1, en la que el copolímero de bloques de olefina comprende un copolímero de multi-bloques de etileno/octeno que comprende de 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de segmentos duros y de 95 % en peso a 70 % en peso de segmentos blandos; y que tiene, tras exposición a 70 °C durante una semana, una fuerza de adhesión menor que 0,1 N.
- 15 3. La composición de la reivindicación 1 o 2, que comprende de 2 % en peso a 40 % en peso de copolímero de bloques de olefina; de 20 % en peso a 50 % en peso de aceite, de 5 % en peso a 50 % en peso de poliolefina y de 20 % en peso a 40 % en peso de material de relleno; y que tiene, tras exposición a 70 °C durante una semana, una fuerza de adhesión menor que 0,1 N.
- 20 4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones anteriores que, tras exposición a 70 °C durante una semana, tiene una fuerza de adhesión menor que 0,1 N; y en la que la poliolefina está seleccionada entre el grupo que consiste en un polietileno, un polipropileno, un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno y sus combinaciones.
5. La composición de copolímero de bloques de olefina expandida en aceite de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una dureza de Shore A de 50 a 90.
- 25 6. La composición de la reivindicación 5 que comprende de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de copolímero de bloques de olefina, de 30 % en peso a 40 % en peso de aceite, de 5 % en peso a 25 % en peso de polietileno, y de 25 % en peso a 30 % en peso de material de relleno; y que tiene, tras exposición a 70 °C durante una semana, un índice de sangrado en aceite normalizado menor que 50.
- 30 7. La composición de copolímero de bloques de olefina expandido en aceite de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende
- como una o más poliolefinas
- un polietileno;
- y
- 35 la composición tiene las siguientes propiedades tras exposición a 70 °C durante una semana
- una fuerza de adhesión menor que 0,020 N.
8. La composición de la reivindicación 7 que además comprende un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno.
9. Una composición de copolímero de bloques de olefina expandida en aceite y moldeada que comprende:
- 40 un copolímero de bloques de olefina que comprende segmentos duros y segmentos blandos, comprendiendo los segmentos blandos de 9 % en moles a menos que 15 % en moles de contenido de comonómero;
- un aceite;
- una o más poliolefinas;
- 45 un material de relleno; y

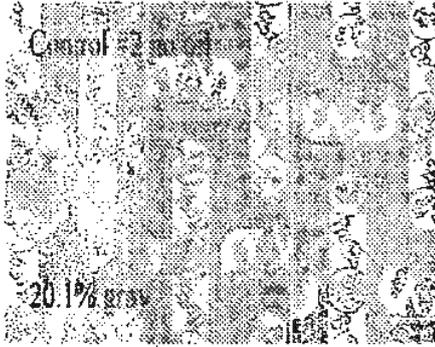
presentando la composición las siguientes propiedades tras exposición a 70 °C durante una semana
una fuerza de adhesión menor que 0,1 N; y
una dureza de Shore A de 50 a 90

en la que la composición moldeada se preparó usando un molde con rugosidad superficial de 0,41 µm.

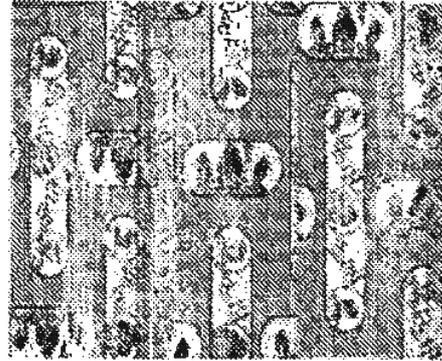
- 5 **10.** La composición expandida en aceite y moldeada de la Reivindicación 9 que además comprende un caucho de monómero de etileno-propileno-dieno.

FIG. 1

20,1 % escala de grises



34,6 % escala de grises



100 % gris



51,6 % escala de grises



FIG. 2

Adhesión (70 °C durante 1 semana)

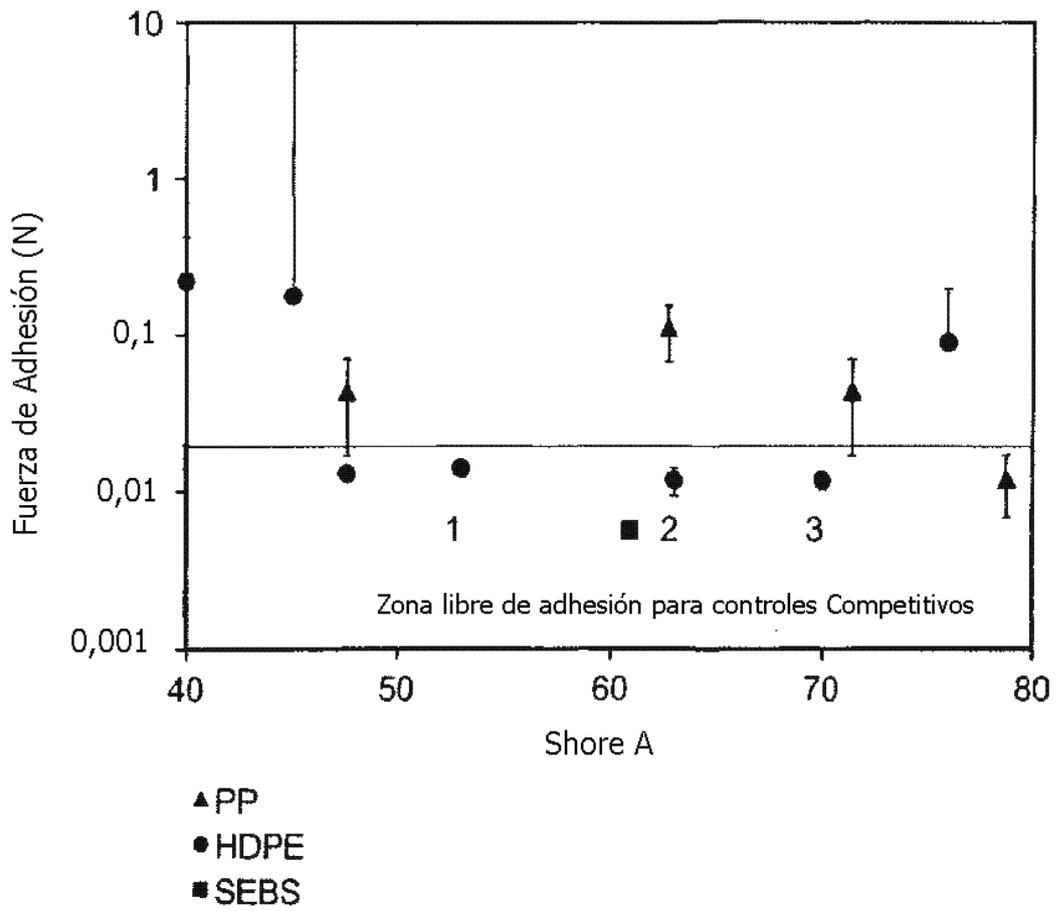


FIG. 3

Sangrado de aceite (23 °C, 3 semanas)

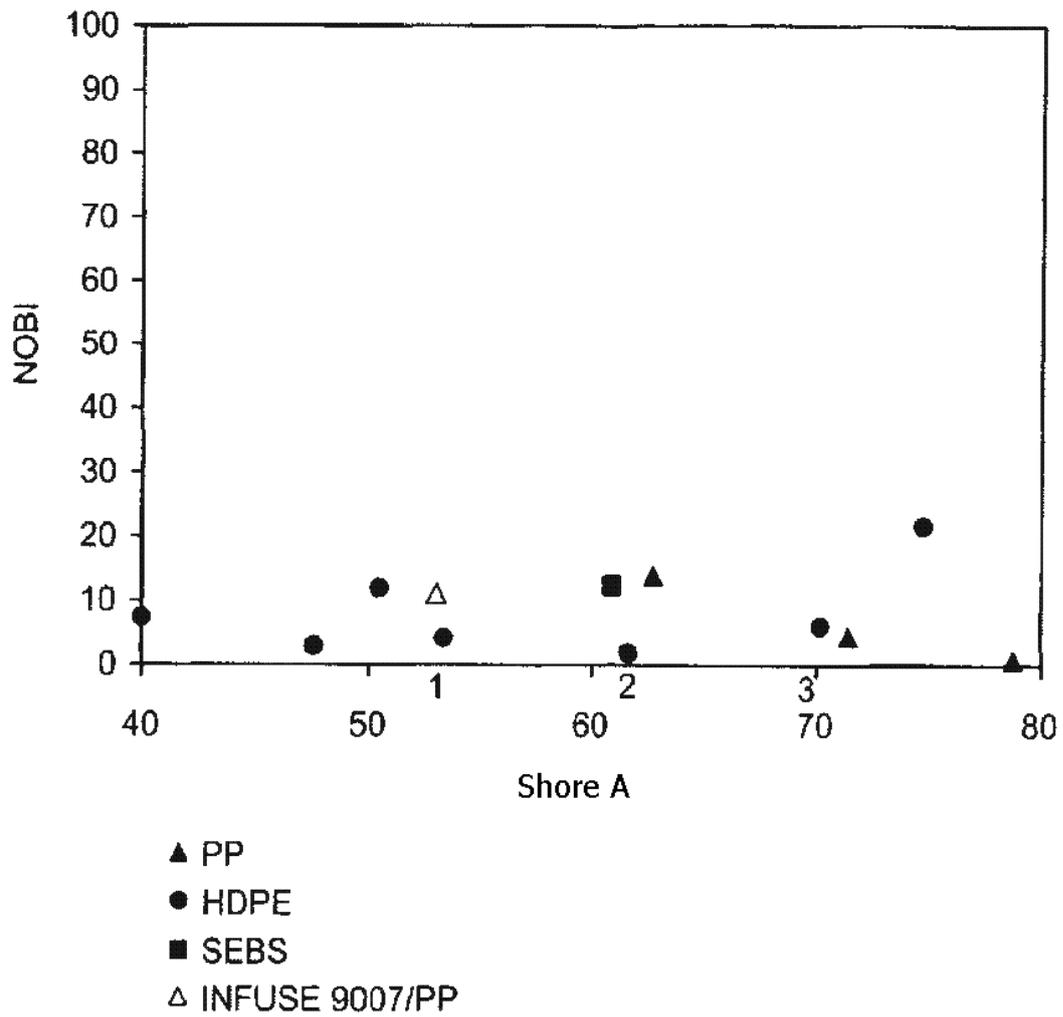


FIG. 4

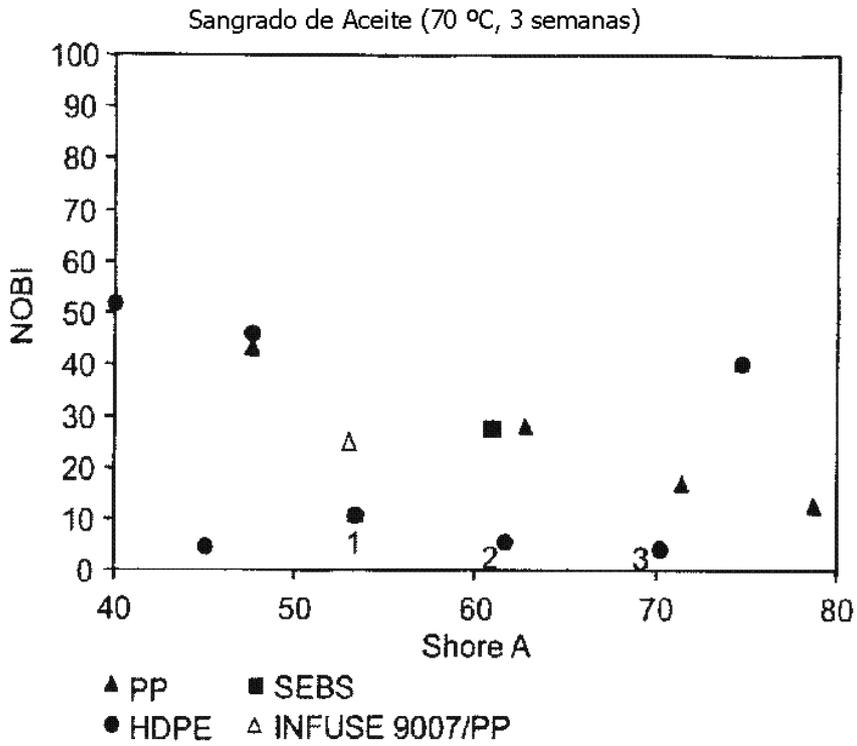


FIG. 5

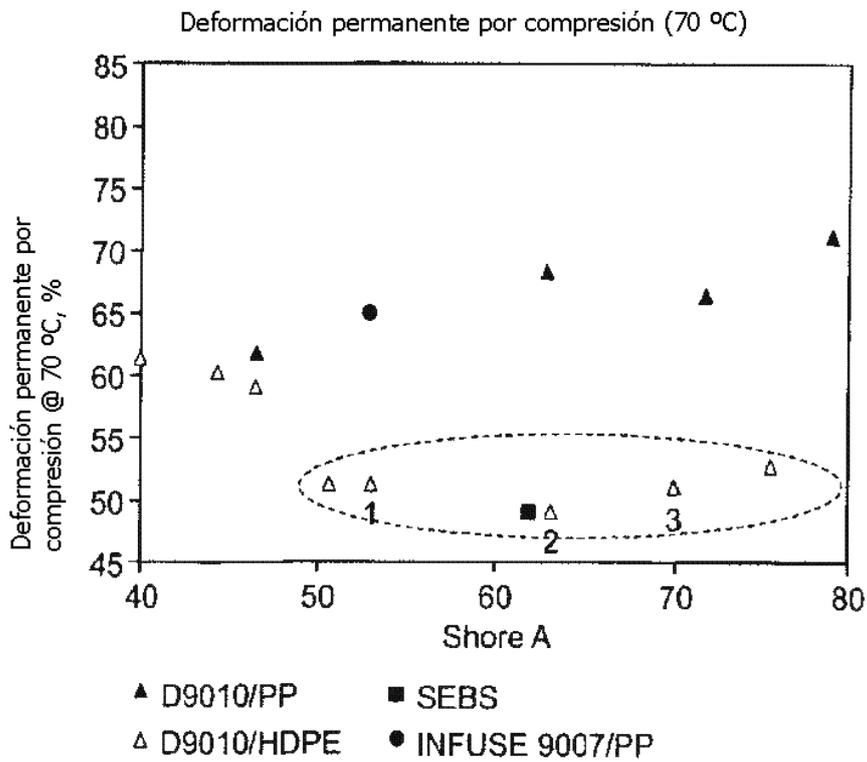


FIG. 6

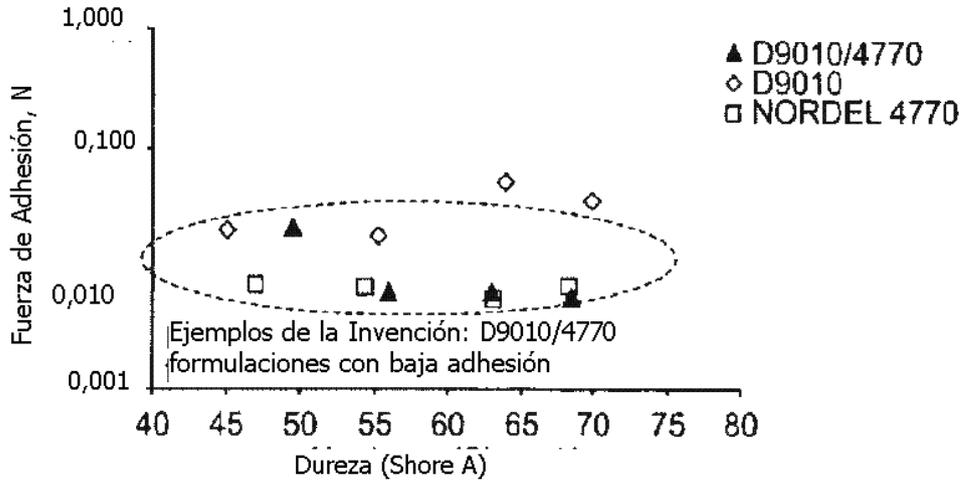


FIG. 7

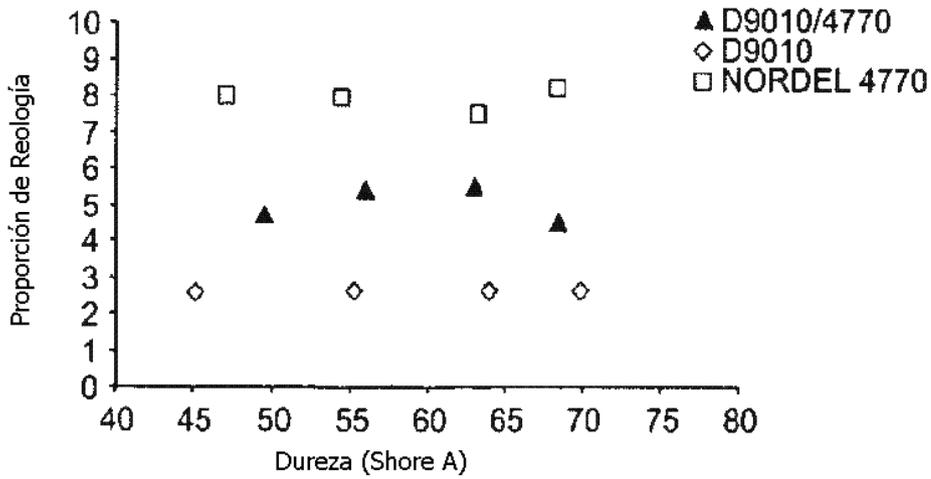


FIG. 8

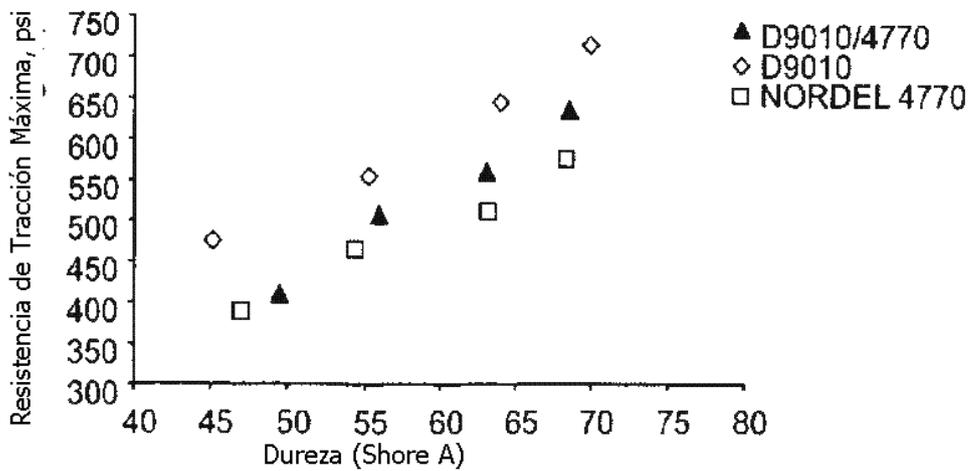


FIG. 9

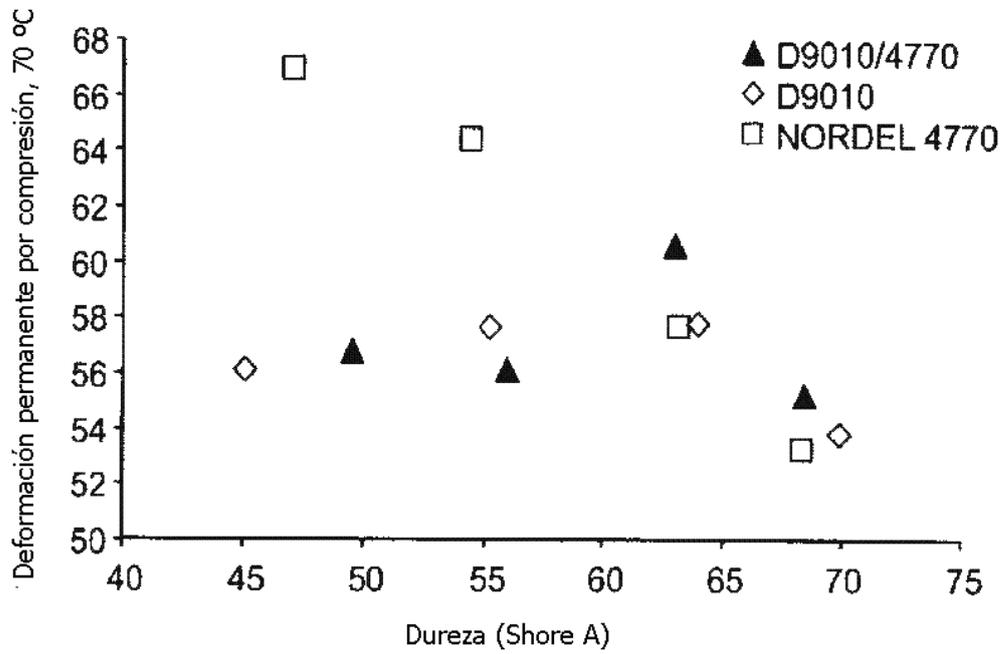


FIG. 10

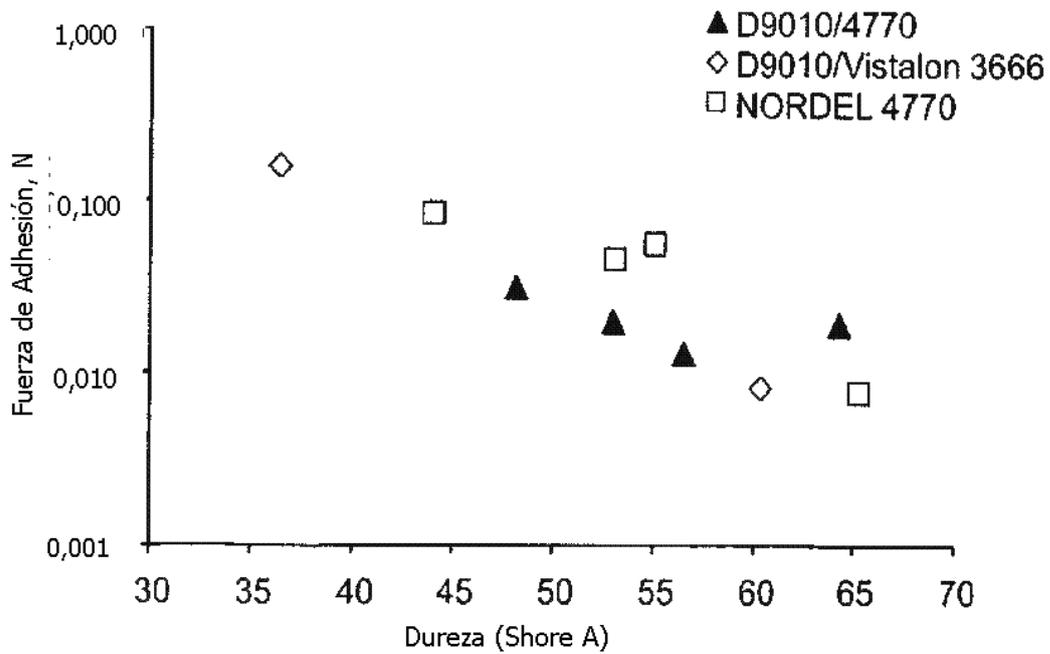


FIG. 11

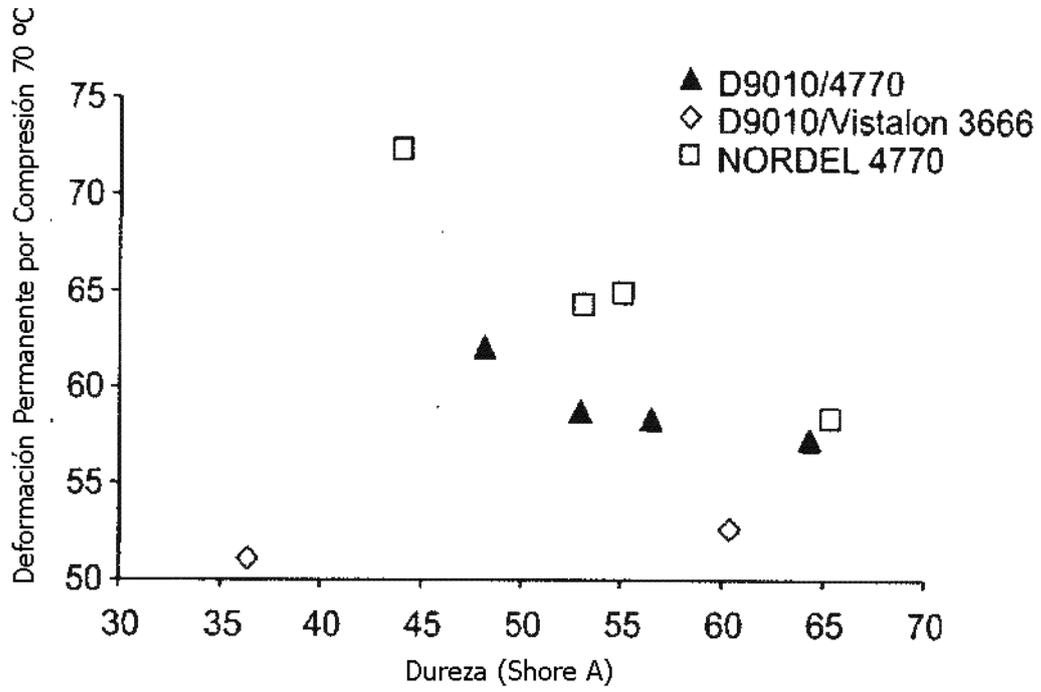


FIG. 12

