

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 583 329**

51 Int. Cl.:

C08J 9/06	(2006.01) A43B 1/14	(2006.01)
C08J 3/22	(2006.01) A43B 13/04	(2006.01)
C08K 3/22	(2006.01)	
C08K 3/36	(2006.01)	
C08K 5/54	(2006.01)	
C08L 23/00	(2006.01)	
C08L 53/00	(2006.01)	
C08J 9/00	(2006.01)	
C08L 23/08	(2006.01)	
C08L 53/02	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.03.2011 E 11753354 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.04.2016 EP 2546291**

54 Título: **Composición de espuma, procedimiento para producirla y espuma**

30 Prioridad:

08.03.2010 JP 2010050697

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

20.09.2016

73 Titular/es:

**ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION
(100.0%)
1-105 Kanda Jinbocho Chiyoda-ku
Tokyo 101-8101, JP**

72 Inventor/es:

**KUSANOSE, YASUHIRO;
HORIUCHI, MIKA y
ARAKI, YOSHIFUMI**

74 Agente/Representante:

DURÁN MOYA, Carlos

ES 2 583 329 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 de espuma, procedimiento para producirla y espuma

5 Sector técnico

La presente invención se refiere a una composición espumable, a un procedimiento para producir la misma y a una espuma.

10 Técnica anterior

En los últimos años, los materiales de espuma han estado atrayendo la atención con vistas a la consecución de un peso ligero. Sin embargo, si una composición que contiene una resina o elastómero simplemente se espuma, la resistencia mecánica disminuye, causando problemas tales como el deterioro y la deformación después de su utilización a largo plazo.

15 Por esta razón, una composición de este tipo se reticula adicionalmente, dando lugar a una espuma reticulada, encontrando de esta manera una amplia gama de aplicaciones como un material que es ligero y tiene una resistencia mecánica elevada, tal como piezas de automóvil, materiales de aplicación en la construcción, diversos materiales de envasado y artículos de uso cotidiano.

20 Los copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) son conocidos como espumas reticuladas representativas; sin embargo, debido a que el EVA tiene una baja tensión en estado fundido, tiene lugar fácilmente la desespumación, impidiendo el aumento de la relación de expansión, lo que da como resultado un aumento de la densidad. Además, otro problema de esto es que la desespumación provoca una piel significativamente áspera.

Por otra parte, se han hecho además propuestas en relación con espumas reticuladas que utilizan copolímeros de etileno- α -olefina.

30 Por ejemplo, el documento de patente 1 da a conocer una espuma reticulada obtenida por reticulación y espumación de un copolímero de etileno- α -olefina, utilizando un peróxido orgánico, un coagente de reticulación y un agente de espumación.

35 Además, el documento de patente 2 da a conocer una espuma reticulada obtenida por reticulación y espumación de una composición obtenida mediante la adición de EVA y/o polietileno de baja densidad a un copolímero de etileno- α -olefina.

40 Además, se han realizado estudios sobre la modificación de las propiedades y la mejora de las propiedades físicas de una espuma reticulada mediante la adición de un copolímero de bloque a base de estireno a un copolímero a base de etileno. El documento de patente 3 da a conocer una espuma reticulada obtenida mediante la adición de una proporción específica de un copolímero de bloque a base de estireno a un copolímero a base de etileno.

45 Sin embargo, en la técnica convencional propuesta que se ha descrito anteriormente, es difícil obtener una espuma reticulada que tenga un buen equilibrio de diversas propiedades físicas. Por ejemplo, en el caso de la espuma reticulada que se describe en el documento de patente 3, debido a que el copolímero de etileno- α -olefina tiene una dureza baja, cuando la reticulación se realiza a una relación de expansión elevada, se producen problemas tales como la desespumación y la deformación. De este modo, no se obtiene una espuma reticulada ligera; o, incluso si se obtiene una espuma reticulada ligera, las propiedades mecánicas de la espuma a menudo se deterioran significativamente. Por consiguiente, no se han propuesto convencionalmente métodos para preparar una espuma

50 reticulada que sea ligera y tenga al mismo tiempo propiedades mecánicas elevadas.

Documento de Patente 1: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2000-344924
 Documento de Patente 2: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2002-302565
 Documento de Patente 3: Patente japonesa abierta a inspección pública No. 2004-107519

55 El documento US2005/0234193 da a conocer un copolímero hidrogenado que se obtiene mediante la hidrogenación de un polímero no hidrogenado que comprende unidades monoméricas de dieno conjugado y unidades monoméricas de vinilo aromático; teniendo el copolímero hidrogenado un contenido de unidades monoméricas de vinilo aromático de más del 40% en peso a menos del 95% en peso.

60 Características de la invención

Problemas a resolver por la invención

65 La presente invención se ha realizado en vista de las circunstancias anteriormente descritas. Un objeto de la presente invención es dar a conocer una espuma que mantiene una dureza elevada a la vez que es ligera y tiene

una resistencia al pelado y una deformación permanente por compresión excelentes, y una composición espumable utilizada para obtener la espuma mencionada anteriormente.

Medios para resolver los problemas

5 Los presentes inventores han llevado a cabo una amplia investigación para resolver el problema mencionado anteriormente; en consecuencia, han descubierto que una composición específica de copolímero a base de olefina puede proporcionar una excelente espuma que mantiene una dureza elevada a la vez que es ligera y tiene una
10 resistencia al pelado y una deformación permanente por compresión excelentes, y de esta manera han llevado a cabo la presente invención.

En resumen, la presente invención es tal como se describe a continuación.

[1] Una composición espumable, que comprende:

(A) un copolímero a base de olefina;

(B) un copolímero que es (B-I) o (B-II) y (B-III), que se describen a continuación;

20 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al
25 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado,

(B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado

(C) una carga inorgánica;

30 (D) un agente de acoplamiento de silano orgánico; y

(E) un agente de espumación; en el que

35 la relación en masa del componente (A) con respecto al componente (B), (A/B), es de 5/95 a 60/40, o de 70/30 a 98/2,

una cantidad del componente (C) es de 0,5 a 35 partes en masa, y una cantidad del componente (E) es de 0,1 a 20 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de una cantidad total de los componentes (A) y (B); y

40 una cantidad del componente (D) es de 0,1 a 50 partes en masa, a base de a 100 partes en masa del componente (C).

[2] La composición espumable de acuerdo con el punto [1] anterior, en la que el componente (A) es un copolímero a base de etileno.

45 [3] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] o [2] anteriores, en la que el componente (B) es un copolímero que tiene un grupo funcional en una cadena molecular del mismo.

50 [4] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [3] anteriores, en la que el componente (C) es una carga inorgánica seleccionada entre el grupo que comprende una carga inorgánica a base de sílice, un óxido metálico y un hidróxido metálico, y un diámetro promedio de partícula dispersa de la misma es de 0,01 a 4 μm .

55 [5] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [4] anteriores, en la que el componente (D) es un agente de acoplamiento de silano orgánico que tiene un grupo que presenta afinidad por el componente (A) y/o el componente (B) y, además, una superficie del componente (C), o capacidad de unión con los mismos.

[6] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [5] anteriores, en la que el componente (D) es un agente de acoplamiento de silano de polisulfuro.

60 [7] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [6] anteriores, en la que el copolímero a base de vinilo aromático del componente (B-I) tiene un pico de $\tan \delta$ dentro de un intervalo de 0°C o más y 30°C o menos y un valor de $\tan \delta$ a 15°C de 0,4 o más, tal como se determina mediante la medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz).

- [8] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [6] anteriores, en la que el copolímero a base de vinilo aromático del componente (B-I) tiene un pico de $\tan \delta$ de 0°C o menos, tal como se determina mediante la medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz).
- 5 [9] La composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [8] anteriores, que comprende además de 0,1 a 20 partes en masa de un agente de reticulación (F), a base de a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y (B).
- 10 [10] Un procedimiento para producir una composición espumable, que comprende las etapas de:
- amasar previamente en estado fundido, en una primera etapa, como mínimo
- (B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación;
- 15 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado,
- 20 (B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado
- (C) una carga inorgánica, y
- (D) un agente de acoplamiento de silano orgánico,
- 25 a una temperatura de 120°C o más para obtener una mezcla madre; y
- amasar en estado fundido, en una segunda etapa, la mezcla madre, (A) un copolímero a base de olefina, (E) un agente de espumación y, si se requiere, (F) un agente de reticulación.
- 30 [11] Un procedimiento para producir una composición espumable, que comprende las etapas de:
- amasar previamente en estado fundido, en una primera etapa, como mínimo
- 35 (A) un copolímero a base de olefina,
- (B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación;
- (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una
- 40 unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, y
- (B-II) un copolímero a base de a etileno que tiene un grupo insaturado
- 45 (C) una carga inorgánica, y
- (D) un agente de acoplamiento de silano orgánico,
- 50 a una temperatura de 120°C o más para obtener una mezcla madre; y
- amasar en estado fundido, en una segunda etapa, la mezcla madre, (E) un agente de espumación y, si se requiere, (F) un agente de reticulación.
- 55 [12] Una espuma que se puede obtener mediante la espumación, o mediante la reticulación y espumación de la composición espumable de acuerdo con cualquiera de los puntos [1] a [9].
- [13] Una espuma, de acuerdo con el punto [12], que tiene una densidad de 0,01 a 0,70 y una dureza (Shore C) de 15
- 60 a 70.
- [14] La espuma de acuerdo con los puntos [13] o [14] anteriores, que tiene una densidad de 0,05 a 0,20, una dureza (Shore C) de 45 a 60 y un valor de resistencia al pelado/densidad de 18 o más.
- [15] Un calzado que comprende la espuma de acuerdo con cualquiera de los puntos [12] a [14] anteriores.
- 65

[16] Un material de construcción que comprende la espuma de acuerdo con cualquiera de los puntos [12] a [14] anteriores.

5 [17] Una pieza de automóvil que comprende la espuma de acuerdo con cualquiera de los puntos [12] a [14] anteriores.

Efectos ventajosos de la invención

10 La presente invención puede dar a conocer una espuma que mantiene una dureza elevada a la vez que es ligera y tiene una resistencia al pelado y una deformación permanente por compresión excelentes, y una composición espumable utilizada para obtener la espuma mencionada anteriormente.

Modos de llevar a cabo la invención

15 A continuación, se describirá en detalle una realización para llevar a cabo la presente invención (en lo sucesivo denominada "presente realización").

20 La presente invención no está limitada a la siguiente descripción, y puede llevarse a cabo con varias modificaciones dentro del alcance de la presente invención.

[Composición espumable]

25 Una composición espumable de la presente realización es una composición antes de la espumación que se realiza para obtener una espuma. Cabe señalar que la composición espumable de la presente realización puede ser reticulada, tal como se describe más adelante, para formar una espuma reticulada. En lo sucesivo, cuando se utiliza en la presente especificación el término "espuma", significa que también incluye una espuma reticulada.

La composición espumable de la presente realización es una composición espumable que comprende:

30 (A) un copolímero a base de olefina;

(B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación

35 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno,

40 en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, y

(B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado;

(C) una carga inorgánica;

45 (D) un agente de acoplamiento de silano orgánico; y

(E) un agente de espumación.

50 La relación en masa del componente (A) con respecto al componente (B), (A/B), es de 5/95 a 60/40 o de 70/30 a 98/2.

55 El componente (C) está contenido en una cantidad de 0,5 a 35 partes en masa, y el componente (E) está contenido en una cantidad de 0,1 a 20 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y (B).

El componente (D) está contenido en una cantidad de 0,1 a 50 partes en masa, a base de a 100 partes en masa del componente (C).

60 En la presente especificación, la nomenclatura de cada unidad monomérica que constituye un polímero se utiliza de acuerdo con la nomenclatura de un monómero del que se deriva la unidad monomérica.

65 Por ejemplo, el término "unidad monomérica de vinilo aromático" significa una unidad constitucional de un polímero generado como resultado de la polimerización de un monómero de compuesto de vinilo aromático, y la estructura del mismo es una estructura molecular en la que dos átomos de carbono de un grupo etileno sustituido derivado de un grupo vinilo sustituido se convierten en sitios de enlace.

Además, el término "unidad monomérica de dieno conjugado" significa una unidad constitucional de un polímero generado como resultado de la polimerización de un monómero de dieno conjugado, y la estructura del mismo es una estructura molecular en la que dos átomos de carbono de olefina derivada del monómero de dieno conjugado se convierten en sitios de enlace.

5 ((A) Copolímero a base de olefina)

10 El copolímero a base de olefina (A) (en adelante, a veces también designado simplemente componente (A)) que constituye la composición espumable de la presente realización, es un polímero principalmente de α -olefina, tal como etileno o propileno. El tipo de polímero de esta clase no está particularmente limitado, siempre que pueda ser un copolímero que se puede obtener mediante la polimerización de uno o más tipos de monómeros seleccionados de entre, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno y 4-metil-1-penteno. En particular, es preferente un homopolímero tal como etileno, buteno, metilpenteno y propileno, un copolímero de etileno-propileno, un copolímero de bloque de propileno y un copolímero aleatorio de propileno.

15 Además, el copolímero a base de olefina (A) incluye productos hidrogenados de polímeros de monómeros de dienos conjugados, tales como butadieno o isopreno. También incluye una mezcla de polímeros que tienen diferentes pesos moleculares y diferentes composiciones de entre los diversos tipos de polímeros citados.

20 Entre estos copolímeros a base de olefina (A), es preferente un copolímero a base de etileno.

Mediante la utilización de un copolímero a base de etileno de este tipo, tal como el copolímero a base de olefina (A), se puede lograr una excelente capacidad de reticulación, cuando la composición espumable de la presente realización se reticula para formar una espuma reticulada.

25 El copolímero a base de etileno no está particularmente limitado, y un copolímero a base de etileno conocido puede ser utilizado. Entre los ejemplos de los mismos se pueden incluir polietileno (PE), que es un polímero de etileno, copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA), que se pueden obtener por copolimerización de etileno y acetato de vinilo, copolímeros de etileno- α -olefina, que son copolímeros aleatorios de etileno y α -olefinas C3-C10 de baja cristalinidad, y copolímeros de bloque que contienen etileno y α -olefinas (por ejemplo, copolímeros de múltiples bloques que comprenden bloques aleatorios que contienen segmentos duros de polietileno cristalino y segmentos blandos de etileno-octeno).

30 Cuando se utiliza polietileno como un copolímero a base de olefina (A), el tipo del polietileno no está limitado, y se puede utilizar cualquier polietileno conocido.

35 Entre los ejemplos de los mismos se pueden incluir polietileno de alta densidad, polietileno de ultraalto peso molecular de alta densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad y polietileno de ultrabaja densidad.

40 Un copolímero a base de olefina (A) puede incluir un copolímero de tres o más compuestos, que se puede obtener a partir de etileno, y dos o más compuestos distintos de etileno.

45 Entre los ejemplos de los mismos se pueden incluir copolímeros de etileno y dos α -olefinas (terpolímeros), y copolímeros que se pueden obtener por reticulación de copolímeros de etileno, alfa-olefinas y ácidos carboxílicos insaturados (ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, y similares) con iones metálicos, tales como Na^+ , K^+ , Ag^+ , Cu^{++} , Ba^{++} , Zn^{++} y Fe^{++} (ionómeros).

50 Desde el punto de vista de la capacidad de fabricación, resistencia al pelado y deformación permanente por compresión de la composición espumable deseada de la presente realización, entre los diferentes polímeros mencionados anteriormente, el copolímero a base de olefina (A) es preferentemente un copolímero de etileno- α -olefina de etileno y α -olefina que contiene de 3 a 10 átomos de carbono, más preferentemente un copolímero de etileno- α -olefina de etileno y α -olefina que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, y aún más preferentemente un copolímero principalmente de etileno y propileno o 1-buteno que contienen 3 o 4 átomos de carbono.

55 Entre los ejemplos específicos de un copolímero de este tipo se pueden incluir "TAFMER", fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., "ENGAGE", fabricado por Dow Chemical Company, "INFUSE", fabricado por Dow Chemical Company, y "EXACT" fabricado por ExxonMobil Chemical Company.

60 Los copolímeros a base de etileno- α -olefina se pueden obtener mediante procedimientos de polimerización conocidos. Entre los ejemplos de procesos de polimerización se pueden incluir polimerización en disolventes inertes, tales como hexano, heptano, tolueno y xileno, utilizando catalizadores de polimerización, tales como catalizadores de Ziegler-Natta y catalizadores de metaloceno.

65 El índice de fluidez (de acuerdo con la norma JIS K-7210; 190°C; carga: 2,16 kg) del copolímero a base de olefina (A) descrito anteriormente está preferentemente dentro de un intervalo de 0,1 a 100 g/10 min.

Como procedimiento de polimerización del copolímero a base de olefina (A) descrito anteriormente, se puede aplicar cualquier tipo de método conocido convencionalmente. Entre los ejemplos de los mismos se pueden incluir la polimerización de transición, la polimerización por radicales y la polimerización iónica.

Además, los copolímeros a base de olefinas (A) se pueden utilizar solos o, tomando en consideración la funcionalidad, se pueden utilizar en combinaciones de dos o más. Por ejemplo, para el propósito de mejorar la adhesividad, se pueden utilizar combinados con EVA.

(Copolímero (B))

El copolímero (B) que constituye la composición espumable de la presente realización es (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático o (B-II) y (B-III) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado.

<(B-I) Copolímero a base de vinilo aromático>

El copolímero a base de vinilo aromático (B-I) (en lo sucesivo, a veces también designado simplemente componente (B-I)) es un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno.

Se pueden ajustar, desde el punto de vista de la productividad y también desde el punto de vista de la desespumación, la deformación y similares (estabilidad de moldeo) de una espuma (reticulada), la densidad, la dureza, las propiedades físicas y la resiliencia al impacto de la espuma deseada (reticulada) y, además, se puede cambiar arbitrariamente el grado deseado de resistencia a la luz y resistencia al calor.

Cuando el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, puede contener otro monómero polimerizable como una unidad constitucional que no sea la unidad monomérica de vinilo aromático ni la unidad monomérica de dieno conjugado, dentro de un intervalo que no perjudique el propósito de la presente realización.

Cuando el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, el mismo contiene del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado. La unidad monomérica de dieno conjugado está preferentemente dentro del intervalo numérico anterior hidrogenándose después de la copolimerización. Por ejemplo, cuando un copolímero a base de vinilo aromático que contiene el 20% en masa de la unidad monomérica de vinilo aromático y el 80% en masa de la unidad monomérica de dieno conjugado se hidrogena selectivamente, de manera que se hidrogena el 60% de los enlaces insaturados en la unidad monomérica de dieno conjugado, el copolímero a base de vinilo aromático resultante tendrá el 20% en masa de la unidad monomérica de vinilo aromático y el 32% en masa de la unidad monomérica de dieno conjugado (la parte del 32% en masa, que representa el 40% del 80% en masa de la unidad monomérica de dieno conjugado, permanecerá sin hidrogenar) y corresponde al copolímero a base de vinilo aromático (B-I).

La unidad monomérica de vinilo aromático que constituye el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) no está particularmente limitada, y se pueden utilizar unidades monoméricas de vinilo aromático conocidas.

Entre los ejemplos de las mismas se pueden incluir estireno, o-metilestireno, p-metilestireno, p-terc-butilestireno, 1,3-dimetilestireno, α -metilestireno, divinilbenceno, 1,1-difeniletileno, vinilnaftaleno y vinilantraceno. Estos se pueden utilizar solos, o en combinaciones de dos o más.

La cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático que constituye el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es del 5% en masa o más, desde el punto de vista de la productividad y varios tipos de estabilidades de moldeo, tales como la desespumación y la deformación de una espuma. Desde el punto de vista de la resistencia al pelado, la capacidad de reticulación y la densidad, es del 90% en masa o menos. Preferentemente, es del 10 al 85% en masa, y más preferentemente del 15 al 80% en masa.

La cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático se puede medir por análisis espectral de resonancia magnética nuclear (RMN), tal como se describe posteriormente en los ejemplos.

Cuando la espuma de la presente realización se produce de modo que tenga una flexibilidad moderada y un excelente equilibrio de resistencia al pelado, deformación permanente por compresión y resiliencia al impacto, la cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático contenida en el componente (B-I) es preferentemente del 35% en masa o menos, más preferentemente del 30% en masa o menos, y aún más preferentemente del 25% en masa o menos.

Por otra parte, en comparación con una espuma en la que la cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático contenida en el componente (B-I) es del 35% en masa o menos, cuando se pretende obtener una espuma que tiene dureza y estabilidad de forma, cuyas propiedades físicas no se deterioran a una relación de expansión elevada de 5 o más, la cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático contenida en el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es, preferentemente, del 35 al 90% en masa, más preferentemente del 40 al 85% en masa, y aún más preferentemente del 40 al 80% en masa.

Además, la cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático contenida en un polímero de bloque que contiene principalmente, como mínimo, una serie de vinilo aromático es preferentemente del 40% en masa o más, más preferentemente del 50% en masa o más, y aún más preferentemente del 60% en masa o más.

La relación de expansión se puede calcular a base de la relación de las densidades antes y después de la espumación.

La cantidad del bloque polimérico que contiene principalmente un compuesto de vinilo aromático en el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) está definida por la ecuación que se describe a continuación, utilizando el peso de un bloque de polímero que contiene principalmente un compuesto de vinilo aromático (a condición de que un polímero de compuesto de vinilo aromático que tiene un grado de polimerización promedio de, aproximadamente, 30 o menos se excluya), que ha sido determinado mediante un método de someter un copolímero antes de la hidrogenación a descomposición oxidativa con hidroperóxido de butilo terciario, utilizando tetróxido de osmio como catalizador (el método se describe en I. M. KOLTHOFF, y otros, J. Polym. Sci. 1, 429 (1946); referido también a continuación como un "método de tetróxido de osmio").

La cantidad (% en masa) del bloque de polímero que contiene principalmente compuesto de vinilo aromático = (peso del bloque de polímero que contiene principalmente compuesto de vinilo aromático en el copolímero a base de vinilo aromático antes de la hidrogenación / peso de copolímero a base de vinilo aromático antes de la hidrogenación) x 100

La frase "contiene principalmente" significa que el contenido es del 60% en masa o más, preferentemente del 80% en masa o más, más preferentemente del 90% en masa o más, y aún más preferentemente del 95% en masa o más.

Cuando un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado se utiliza como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), el contenido de dieno conjugado en el componente (B-I) no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier sustancia conocida.

Por ejemplo, se puede utilizar una diolefina que tiene un par de dobles enlaces conjugados. Entre los ejemplos de las mismas se pueden incluir 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, mirceno, 2-metil-1,3-pentadieno, 3-metil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-pentadieno, 3-fenil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 4-metil-1,3-pentadieno, 2-hexil-1,3-butadieno, 3-metil-1,3-hexadieno, 2-bencil-1,3-butadieno, 2-p-tolil-1,3-butadieno. Entre los ejemplos particularmente generales se pueden incluir 1,3-butadieno e isopreno. Estos se pueden utilizar solos, o en combinaciones de dos o más.

Cuando un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado se utiliza como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), la cantidad de una unidad monomérica de dieno conjugado contenida en el componente (B-I) es del 5 al 65% en masa, preferentemente del 7 al 50% en masa, más preferentemente del 10 al 40% en masa, y aún más preferentemente del 15 al 40% en masa, desde el punto de vista del ajuste de la resistencia mecánica de una espuma deseada o la capacidad de reticulación necesaria cuando se obtiene una espuma reticulada por reticulación de la espuma.

Desde el punto de vista de la resistencia a la luz, la resistencia al calor o la capacidad de espumación, preferentemente, el componente (B-I) se hidrogena, y la cantidad de la unidad monomérica de dieno conjugado se puede cambiar arbitrariamente ajustando la proporción de hidrogenación a un enlace insaturado a base de al compuesto de dieno conjugado antes de la hidrogenación.

El ajuste de la cantidad de unidad monomérica de dieno conjugado contenida en el componente (B-I) a la proporción anterior permite que las velocidades de las reacciones de reticulación del copolímero a base de olefina (A) y el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) sean sustancialmente iguales. Esto reduce la reticulación no uniforme, produce células finas y uniformes, y además logra una reticulación y una espumación con un grado elevado de células cerradas, lo que da como resultado una espuma reticulada que tiene una deformación permanente por compresión, una resiliencia al impacto y una resistencia al pelado excelentes, así como tiene una excelente apariencia.

La microestructura de la parte de dieno conjugado (las proporciones de cis, trans y vinilo) en el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) antes de la hidrogenación no está particularmente limitada, y se puede cambiar arbitrariamente

mediante la utilización de un compuesto polar. Desde el punto de vista de la productividad, el contenido de enlace de vinilo en el dieno es del 5% o más, y desde el punto de vista de la resistencia mecánica, es preferentemente del 80% o menos. El contenido de enlace de vinilo es más preferentemente del 10% al 70%, y aún más preferentemente está dentro de un intervalo del 15% al 60%.

5 Además, cuando se utiliza un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado como el copolímero a base de vinilo a aromático (B-I), el componente (B-I) es preferentemente un componente en el que el 70% o más del contenido de enlace de vinilo en la unidad monomérica de dieno conjugado se hidrogena mediante hidrogenación. Utilizando un copolímero a base de vinilo aromático de este tipo, se puede inhibir la reacción de reticulación en el sitio de enlace de vinilo durante la reticulación y la espumación. En consecuencia, se pueden mejorar la resiliencia al impacto, la resistencia al desgarro y la deformación permanente por compresión de la espuma reticulada resultante.

15 El contenido de enlace de vinilo a base de al dieno conjugado en el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), la proporción de hidrogenación de un copolímero, y la microestructura de la porción de dieno conjugado (las proporciones de cis, trans y vinilo) antes de la hidrogenación se pueden medir utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear (RMN).

20 Como copolímero a base de vinilo aromático (B-I) de este tipo, un copolímero a base de vinilo aromático que contiene un compuesto de vinilo aromático y alquileno se puede utilizar solo o con el copolímero de una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado mencionado anteriormente.

25 En este caso, el alquileno contenido en el componente (B-I) no está particularmente limitado, y cualquier alquileno conocido puede ser utilizado. Un ejemplo del alquileno es un monómero de α -olefina. Entre los ejemplos específicos de los mismos se pueden incluir etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno y 4-metil-1-penteno. En particular, son preferentes etileno, buteno, metilpenteno y propileno. Estas sustancias pueden utilizarse individualmente o en combinaciones de dos o más.

30 La estructura del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) no está particularmente limitada, y se puede utilizar el componente (B-1) con cualquier estructura. Se recomienda especialmente un copolímero a base de vinilo aromático que tenga, como mínimo, una estructura seleccionada entre las siguientes fórmulas generales (1) a (19).

(1) $(H-S)_n$

35 (2) $(H-E)_n$

(3) $H-(S-E)_n$

40 (4) $H-(E-S)_n$

(5) $H-(E-S)_n-H$

(6) $(H-S)_n-H$

45 (7) $(H-E)_n-H$

(8) $S-(H-S)_n$

(9) $S-(E-S)_n$

50 (10) $S-(E-H)_n$

(11) $E-(H-E)_n$

55 (12) $E-(S-E)_n$

(13) $E-(S-H)_n$

(14) $(H-S)_m-X$

60 (15) $(H-E)_m-X$

(16) $(H-S)_n-X-(H)_p$

65 (17) $(H-E)_n-X-(H)_p$

(18) $(H-E-S)_m-X$

(19) $(H-S-E)_m-X$

5 En las fórmulas generales anteriores (1) a (19), S representa un copolímero de bloque que contiene principalmente un compuesto de dieno conjugado y/o de alquileno y de vinilo aromático, H representa un bloque de polímero que contiene principalmente un compuesto de vinilo aromático, y E representa un bloque polimérico que contiene principalmente un dieno conjugado y/o alquileno. El dieno conjugado puede ser o puede no ser hidrogenado.

10 m representa un número entero de 2 o mayor y, preferentemente, un número entero de 2 a 10, y n y p representan cada uno un número entero de 1 o mayor y, preferentemente, un número entero de 1 a 10.

X representa un residuo de agente de acoplamiento o un residuo de iniciador multifuncional.

15 La expresión "contiene principalmente" significa que el contenido es del 60% en masa o más, preferentemente del 80% en masa o más, más preferentemente del 90% en masa o más, y aún más preferentemente del 95% en masa o más.

20 En las fórmulas generales anteriores (1) a (19), la estructura del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es preferentemente $(H-S)_n-H$ o $(H-E)_n-H$ desde el punto de vista de la productividad.

25 En las fórmulas generales anteriores (1) a (19), la distribución del compuesto de vinilo aromático en un copolímero de bloque S que contiene principalmente un compuesto de dieno conjugado y/o alquileno y vinilo aromático (en adelante denominado también simplemente como un copolímero de bloque (S); el dieno conjugado puede ser o no ser hidrogenado) no está particularmente limitado, siempre que satisfaga el intervalo descrito anteriormente de la cantidad de la unidad monomérica de vinilo aromático en el copolímero a base de vinilo aromático (B-I). De este modo, el compuesto de vinilo aromático puede estar distribuido, bien de manera uniforme, o en una forma cónica, escalonada, convexa o cóncava. Además, en el copolímero de bloque (S), puede coexistir una pluralidad de segmentos que contienen cada uno una cantidad diferente de compuesto de vinilo aromático.

30 Cuando un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado se utiliza como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), la distribución de la hidrogenación del doble enlace, a base de al compuesto de dieno conjugado en el copolímero de vinilo aromático (B-I), no está particularmente limitada. Dependiendo de las características, tales como la resistencia mecánica, pueden existir un gran número de dobles enlaces localizados en el compuesto de dieno conjugado en una o más partes de los bloques del extremo molecular del copolímero.

35 El índice de fluidez (JIS K-7210; 190°C; carga: 2,16 kg) del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es preferentemente de 0,01 o más y 60 o menos (unidad de medida: g/10 min), más preferentemente de 0,1 o más y 40 o menos, aún más preferentemente 0,5 o más y 35 o menos, y más preferentemente 1,0 o más y 30 o menos, desde el punto de vista de la capacidad de fabricación, y la flexibilidad, la resistencia al pelado, la resistencia a la tracción y la deformación permanente por compresión de una espuma reticulada.

45 Desde el punto de vista de la resistencia mecánica, tal como resistencia a la tracción y resistencia al pelado y la deformación permanente por compresión en la espuma, el peso molecular promedio en peso del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es preferentemente de 30.000 o más. Desde el punto de vista de la capacidad de fabricación, es preferentemente de 500.000 o menos. El peso molecular promedio en peso del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) está, más preferentemente, dentro de un intervalo de 40.000 a 400.000 y, aún más preferentemente, está dentro de un intervalo de 50.000 a 300.000.

50 La distribución de pesos moleculares del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es preferentemente de 1,01 a 6,00. Desde el punto de vista de la capacidad de fabricación, es más preferentemente de 1,03 a 5,00, y aún más preferentemente está dentro de un intervalo de 1,03 a 2,00.

55 El peso molecular promedio en peso y la distribución de pesos moleculares del copolímero a base de vinilo aromático (B-I) se pueden medir mediante la utilización de cromatografía de permeación en gel (GPC).

60 El proceso para producir el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier técnica conocida.

65 Cuando un copolímero que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado se utiliza como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), se puede obtener un copolímero de bloque del compuesto de dieno conjugado y de vinilo aromático antes de la hidrogenación, por ejemplo, por polimerización aniónica viviente llevada a cabo en un disolvente hidrocarbonado, utilizando un iniciador tal como un compuesto organometálico alcalino.

Entre los ejemplos de disolventes hidrocarbonados se pueden incluir hidrocarburos alifáticos, tales como n-butano, isobutano, n-pentano, n-hexano, n-heptano y n-octano; hidrocarburos alicíclicos, tales como ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano; e hidrocarburos aromáticos, tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno.

5 Cuando un copolímero a base de vinilo aromático que contiene una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado se utiliza como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), se puede obtener un copolímero de bloque de la unidad monomérica de alquileno y la unidad monomérica de vinilo aromático, por ejemplo, por polimerización de transición, polimerización por radicales o polimerización iónica.

10 Un producto hidrogenado se utiliza como copolímero a base de vinilo aromático (B-I), el catalizador de hidrogenación a utilizarse no está particularmente limitado.

15 Cualquier catalizador de hidrogenación conocido hasta el momento se puede utilizar. Entre los ejemplos específicos de los mismos se pueden incluir:

(1) un catalizador de hidrogenación heterogéneo de tipo soportado que tiene un metal tal como Ni, Pt, Pd o Ru soportado sobre carbono, sílice, alúmina o tierra de diatomeas;

20 (2) un catalizador de hidrogenación denominado de Ziegler, que utiliza una sal de ácido orgánico de Ni, Co, Fe o Cr, o una sal de metal de transición, tal como sal de acetilacetona, y un agente reductor, tal como organoaluminio; y

25 (3) un catalizador de hidrogenación homogéneo, tales como los denominados complejos organometálicos, por ejemplo, un compuesto organometálico de Ti, Ru, Rh o Zr. También se pueden utilizar catalizadores de hidrogenación específicos, por ejemplo, los descritos en la publicación de patente japonesa nº 42-8704, las publicaciones de patente japonesa Nos. 43-6636, 63-4841, 1-37970, 1-53851 y 2-9041. Entre los ejemplos de catalizadores de hidrogenación preferentes se pueden incluir una mezcla de compuesto de titanoceno y/o un compuesto organometálico reductor.

30 La reacción de hidrogenación se lleva a cabo típicamente a una temperatura de 0 a 200°C, y preferentemente de 30 a 150°C. La presión de hidrógeno utilizada en la reacción de hidrogenación es típicamente de 0,1 a 15 MPa, preferentemente de 0,2 a 10 MPa, y más preferentemente de 0,3 a 5 MPa. El tiempo de reacción de hidrogenación es típicamente de 3 minutos a 10 horas, y preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación puede realizarse utilizando un proceso discontinuo, un proceso continuo o una combinación de los mismos.

35 Después de la reacción de hidrogenación descrita anteriormente, se puede eliminar el residuo de catalizador, según sea necesario, y el disolvente se separa de la solución para obtener el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), que es un producto hidrogenado.

40 Entre los ejemplos de métodos para separar el disolvente se puede incluir un método en el que se añade un disolvente polar tal como acetona o un alcohol, que es un mal disolvente para el copolímero a base de vinilo aromático, a la mezcla de reacción que se ha hidrogenado para precipitar el copolímero a base de vinilo aromático, recogiendo de este modo el copolímero a base de vinilo aromático; un método en el que la mezcla de reacción se vierte en agua caliente mientras se agita y se elimina el disolvente por arrastre de vapor, recogiendo de este modo el polímero; y un método en el que la solución de copolímero se calienta directamente para separar por destilación el disolvente.

45 Cuando se utiliza la composición espumable de la presente realización para obtener una espuma, el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) puede contener estabilizantes, tales como diversos estabilizantes a base de fenol, estabilizantes a base de fósforo, estabilizantes a base de azufre y estabilizantes a base de aminas.

50 El copolímero a base de vinilo aromático (B-I) puede ser un copolímero a base de vinilo aromático modificado, al que, como mínimo, se enlaza un grupo atómico que comprende un grupo funcional predeterminado como resultado de la reacción con un compuesto que contiene un grupo funcional.

55 Un ejemplo del grupo atómico que contiene un grupo funcional es un grupo atómico que contiene, como mínimo, un grupo funcional seleccionado de entre un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo de ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo carboxilato, un grupo amida, un grupo ácido sulfónico, un grupo sulfonato, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo amino, un grupo imino, un grupo ciano, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo silicio halogenado, un grupo silanol, un grupo alcoxisilano, un grupo estaño halogenado, un grupo alcoxiestaño, un grupo fenilestaño, un grupo ácido borónico, un grupo sal de ácido borónico, un grupo que contiene boro.

65 Entre estos, son preferentes un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo silanol.

5 Este copolímero a base de vinilo aromático modificado se puede obtener utilizando, por ejemplo, un iniciador de polimerización que tiene un grupo funcional o un monómero insaturado que tiene un grupo funcional, sometiendo un copolímero obtenido como resultado de la polimerización a hidrogenación, o realizando una reacción de adición de un modificador que forma o que contiene un grupo funcional a un copolímero que tiene un extremo viviente que se obtiene como resultado de la polimerización aniónica, seguido de hidrogenación.

10 Otro ejemplo del método de obtención de un copolímero a base de vinilo aromático modificado es un método que comprende permitir que un copolímero de bloque reaccione con un compuesto organometálico alcalino, tal como un compuesto orgánico de litio (reacción de metalación), y posteriormente realizar una reacción de adición de un modificador que contiene un grupo funcional al polímero al que se ha añadido el compuesto organometálico alcalino.

15 En el caso de este último método, es posible también llevar a cabo una reacción de metalación después de que se haya obtenido un producto hidrogenado del copolímero y, a continuación, se permita que un modificador reaccione con el producto resultante, a fin de obtener un copolímero modificado.

En todos los métodos de modificación descritos anteriormente, la temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 150°C, y más preferentemente de 20 a 120°C.

20 El tiempo requerido para la reacción de modificación varía de forma diferente dependiendo de otras condiciones. Está preferentemente dentro de las 24 horas, y más preferentemente de 0,1 a 10 horas. Dependiendo del tipo de modificador, un grupo hidroxilo o un grupo amino se han convertido generalmente en sales orgánicas de metales en una etapa en la que se permite que el modificador reaccione. En tal caso, las sales orgánicas de metales se pueden convertir en un grupo hidroxilo o un grupo amino, mediante el tratamiento con un compuesto que tiene hidrógeno activo, tal como agua o alcohol.

En el copolímero a base de vinilo aromático modificado de este tipo, se puede mezclar un copolímero a base de vinilo aromático parcialmente no modificado con el copolímero a base de vinilo aromático modificado.

30 Además, cuando se utiliza un copolímero a base de vinilo aromático modificado como el copolímero a base de vinilo aromático (B-I), se deja reaccionar adicionalmente un modificador secundario, que tiene reactividad con un grupo funcional del copolímero a base de vinilo aromático modificado, con el copolímero a base de vinilo aromático modificado mencionado anteriormente para formar un copolímero a base de vinilo aromático modificado secundario.

35 El modificador secundario es un modificador secundario que tiene un grupo funcional que tiene reactividad con un grupo funcional del copolímero modificado mencionado anteriormente. Es preferentemente un modificador secundario que tiene un grupo funcional seleccionado entre un grupo carboxilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo isocianato, un grupo epoxi, un grupo silanol y un grupo alcoxisilano.

40 El modificador secundario es un modificador secundario que tiene, como mínimo, dos grupos funcionales seleccionados entre los grupos funcionales mencionados anteriormente. Cuando el grupo funcional es un grupo anhídrido de ácido, el modificador secundario puede ser también un modificador secundario que tiene un grupo anhídrido de ácido.

45 Cuando se permite que un modificador secundario reaccione con el copolímero a base de vinilo aromático modificado, el modificador secundario se utiliza en una cantidad de 0,3 a 10 moles, preferentemente de 0,4 a 5 moles, y más preferentemente de 0,5 a 4 moles, por equivalente de grupo funcional unido al copolímero a base de vinilo aromático modificado. Un método para hacer reaccionar el copolímero a base de vinilo aromático modificado con el modificador secundario no está particularmente limitado, y puede ser utilizado cualquier método conocido.
50 Entre los ejemplos de estos métodos conocidos se pueden incluir un método de amasado en estado fundido que se describe más adelante y un método que comprende disolver o dispersar y mezclar los componentes individuales en un disolvente y posteriormente hacerlos reaccionar entre sí.

55 Entre los ejemplos particularmente preferentes del modificador secundario se pueden incluir un ácido carboxílico que tiene dos o más grupos carboxilo o un anhídrido de ácido del mismo, y un modificador secundario que tiene dos o más grupos anhídrido de ácido, grupos isocianato, grupos epoxi, grupos silanol o grupos alcoxisilano. Entre los ejemplos específicos se pueden incluir anhídrido maleico, dianhídrido piromelítico, dianhídrido 1,2,4,5-bencenotetracarboxílico, diisocianato de toluileno, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclohexano y bis-(3-trietoxisililpropil)-tetrasulfano.

60 Como copolímero a base de vinilo aromático (B-I) modificado, se puede utilizar un copolímero modificado que se modifica mediante injerto con un ácido carboxílico α,β -insaturado o su derivado, por ejemplo, su anhídrido, éster, amida, imida.

Entre los ejemplos específicos de ácidos carboxílicos α,β -insaturados o sus derivados se pueden incluir anhídrido maleico, imida de anhídrido maleico, ácido acrílico o sus ésteres, ácido metacrílico o sus ésteres y ácido endo-cis-biciclo[2.2.1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico o su anhídrido.

5 Típicamente, la cantidad de ácido carboxílico α,β -insaturado o su derivado a añadir es de 0,01 a 20 partes en masa, y preferentemente de 0,1 a 10 partes en masa, a base de a 100 partes en masa del compuesto a base de vinilo aromático (B-I).

10 La temperatura de reacción en la modificación mediante injerto es, preferentemente, de 100 a 300°C, y más preferentemente de 120 a 280°C. Para una descripción detallada del método de modificación por injerto se puede hacer referencia, por ejemplo, a la patente japonesa abierta a inspección pública No. 62-79211.

15 Cuando el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) es un copolímero a base de vinilo aromático modificado o un copolímero a base de vinilo aromático modificado secundario, un grupo funcional que se une con el copolímero a base de vinilo aromático modificado tiene reactividad con el modificador secundario descrito anteriormente, o con una resina termoplástica a base de olefina que contiene un grupo funcional, la carga inorgánica (C), un aditivo que contiene un grupo polar que se mezclan, si se requiere, cuando se produce la composición espumable de la presente realización. Al mismo tiempo, dado que el copolímero a base de vinilo aromático hidrogenado modificado contiene un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo, se puede generar una interacción de forma eficaz entre dicho grupo funcional, un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un grupo carbonilo, y la resina a base de poliolefina termoplástica, la carga inorgánica, un grupo polar en el aditivo que contiene un grupo polar, como resultado de una afinidad física, tal como un enlace de hidrógeno, por lo que la presente invención puede mostrar aún más los efectos deseados.

25 La temperatura de pico de $\tan \delta$ del copolímero a base de vinilo aromático (B-I), que se determina por medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz), se puede cambiar arbitrariamente dependiendo de la resiliencia al impacto de una espuma deseada.

30 Por ejemplo, cuando es necesario dotar de propiedades de absorción de impacto a la espuma, el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) tiene preferentemente una temperatura de pico de $\tan \delta$ dentro de un intervalo de más de 0°C y 30°C o menos, el valor de $\tan \delta$ a 15°C es preferentemente de 0,4 o más, y la resistencia al impacto de la espuma (reticulada) es preferentemente del 30% o menos.

35 Además, cuando es necesario dotar a la espuma de una elevada capacidad de resistencia, el copolímero a base de vinilo aromático (B-I) tiene preferentemente una temperatura de pico de $\tan \delta$ de 0°C o menos, y la resistencia al impacto de la espuma es preferentemente del 30% al 80%.

40 Los ejemplos de un método para el control de la temperatura de pico de $\tan \delta$ y el valor de $\tan \delta$ descritos anteriormente pueden incluir un método de permitir que el copolímero a base de vinilo aromático contenga un copolímero de bloque aleatorio de un compuesto de vinilo aromático y un dieno conjugado hidrogenado y/o alquileno; y un método de ajuste de la cantidad y la distribución de vinilo derivado de un dieno conjugado antes de la hidrogenación, y la cantidad de un dieno conjugado hidrogenado, o la cantidad, la distribución y la distribución del peso molecular de α -olefina que contiene 3 o más átomos de carbono derivados de alquileno, o la cantidad de un bloque que contiene principalmente un compuesto de vinilo aromático.

45 Los datos de viscoelasticidad dinámica son valores obtenidos cortando una muestra a un tamaño de 10 mm de ancho y 35 mm de largo, colocándola en una geometría de tipo trenzado de un aparato ARES (nombre comercial, fabricado por TA Instruments - Waters LLC), y midiendo la viscoelasticidad dinámica de la muestra en las siguientes condiciones: longitud de medición efectiva: 25 mm; deformación: 0,5%; frecuencia: 1 Hz; y una velocidad de aumento de temperatura de -50°C a 50°C de 3°C/min.

50 La temperatura de pico se puede obtener mediante medición automática utilizando un dispositivo RSIOrchestrator (nombre comercial, fabricado por TA Instruments - Waters LLC).

55 <(B-II) Copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado>

60 Tal como se ha descrito anteriormente, el copolímero (B) que constituye la composición espumable de la presente realización comprende (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático o (B-I) y (B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado, y (B-I)/(B-II) es de 100/0 a 0/100, preferentemente 60/40, más preferentemente 90/10, y aún más preferentemente 100/0.

65 El (B-II) copolímero a base de etileno que contiene un grupo insaturado (en lo sucesivo, a veces también designado simplemente componente (B-II)) no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier componente conocido. Entre los ejemplos de los mismos se pueden incluir un copolímero a base de etileno que se puede obtener por copolimerización de un dieno no conjugado y un copolímero de etileno y α -olefina, tal como propileno, 1-buteno o 1-penteno.

Entre los ejemplos del dieno no conjugado se pueden incluir 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 1,4-hexadieno, 5-metileno-2-norborneno (MNB), 1,6-octadieno, 5-metil-1,4-hexadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 1,3-ciclopentadieno, 1,4-ciclohexadieno, tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno, dicitopentadieno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-vinil-norborneno, dicitooctadieno, metilen norborneno. Entre ellos, es preferente un copolímero de etileno-propileno-dieno no conjugado (EPDM) desde el punto de vista de la capacidad de reticulación.

El (B-II) copolímero a base de etileno que contiene un grupo insaturado puede ser un copolímero a base de etileno modificado que contiene un grupo insaturado, al que, como mínimo, un grupo atómico que comprende un grupo funcional predeterminado se enlaza como resultado de la reacción con un compuesto que contiene un grupo funcional.

Entre los ejemplos del grupo atómico que comprende un grupo funcional se pueden incluir un grupo atómico que contiene, como mínimo, un tipo seleccionado entre un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo haluro de ácido, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo ácido tiocarboxílico, un grupo aldehído, un grupo tioaldehído, un grupo carboxilato, un grupo amida, un grupo ácido sulfónico, un grupo sulfonato, un grupo ácido fosfórico, un grupo fosfato, un grupo amino, un grupo imino, un grupo ciano, un grupo piridilo, un grupo quinolina, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo silicio halogenado, un grupo silanol, un grupo alcoxisilano, un grupo estaño halogenado, un grupo alcoxiestaño, un grupo fenilestaño, un grupo ácido borónico, un grupo sal de ácido borónico, un grupo que contiene boro.

En particular, son preferentes un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo silanol.

En un copolímero a base de etileno modificado que contiene un grupo insaturado de este tipo, se puede mezclar un copolímero a base de etileno parcialmente no modificado que contiene un grupo insaturado con el copolímero a base de etileno modificado que contiene un grupo insaturado.

La relación de masas del (A) copolímero a base de olefina con respecto al (B) copolímero a base de vinilo aromático y/o copolímero a base de etileno que contiene un grupo insaturado, (A/B), se puede cambiar arbitrariamente dentro de un intervalo entre 5/95 a 100/0, dependiendo de la densidad, la dureza, las propiedades físicas y la resiliencia al impacto de una espuma deseada. Cuando se pretende producir una espuma que tenga propiedades de absorción de impacto, la relación (A/B) es de 5/95 a 60/40, preferentemente de 10/90 a 55/45, más preferentemente de 15/85 a 50/50, y aún más preferentemente de 20/80 a 45/55.

Por otro lado, cuando se pretende producir una espuma que tiene una alta resiliencia, la relación (A/B) es de 70/30 a 98/2, preferentemente de 75/25 a 95/5, y más preferentemente de 80/20 a 93/7.

La relación de masas (A/B) que se ha descrito anteriormente se puede controlar mediante el ajuste de las cantidades de materias primas añadidas durante la producción de una composición espumable.

((C) Carga inorgánica)

La carga inorgánica (C) (en adelante, a veces también designada simplemente componente (C)) es un material de carga común que se mezcla en una resina termoplástica o un polímero de caucho. La carga inorgánica (C) no está particularmente limitada.

Desde el punto de vista de que la carga inorgánica (C) se dispersa en la composición espumable de la presente realización de manera que el efecto de la adición de la carga inorgánica se pueda mostrar de forma suficiente, el diámetro de partícula dispersa promedio de la carga inorgánica (C) es preferentemente de 0,01 a 4 μm , más preferentemente de 0,02 a 1 μm , y aún más preferentemente de 0,02 a 0,5 μm .

El diámetro de partícula dispersa promedio de la carga inorgánica (C) se puede obtener observando el estado de dispersión de la carga inorgánica en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) y a continuación, utilizando un analizador de imágenes.

Entre los ejemplos de carga inorgánica (C) se pueden incluir talco, carbonato de calcio, sílice, silicato de calcio, hidrotalcita, caolín, tierra de diatomeas, grafito, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de calcio, sulfato de bario, óxido de magnesio, óxido de cinc y óxido de titanio.

Desde el punto de vista de un efecto de mejora del refuerzo, entre ellos, es preferente una carga inorgánica seleccionada entre el grupo que consiste en cargas inorgánicas a base de sílice, óxidos metálicos e hidróxidos metálicos.

La carga inorgánica a base de sílice, en el presente documento, significa partículas sólidas que contienen una unidad constitutiva representada por la fórmula química SiO_2 o Si_3Al como un componente principal. Por ejemplo, se puede utilizar sílice, arcilla, talco, mica, wollastonita, montmorillonita, zeolita y sustancias fibrosas inorgánicas, tales como fibra de vidrio.

Además, el óxido metálico significa partículas sólidas que contienen una unidad constitutiva representada por la fórmula química M_xO_y (en la que M representa un átomo metálico, y x e y representan cada uno un número entero de 1 a 6) como componente principal. Por ejemplo, se pueden utilizar alúmina, óxido de titanio, óxido de magnesio u óxido de cinc. Además, se puede utilizar una mezcla de dos o más tipos de óxidos metálicos y una mezcla de un óxido metálico y una carga inorgánica distinta de un óxido metálico.

Además, el hidróxido metálico es una carga inorgánica hidratada. Entre los ejemplos del hidróxido metálico que se puede utilizar se pueden incluir los hidratos de hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, hidróxido de circonio, silicato de aluminio hidratado, silicato de magnesio hidratado, carbonato de magnesio básico, hidrotalcita, hidróxido de calcio, hidróxido de bario y óxido de estaño; e hidratos de compuestos metálicos inorgánicos tales como bórax. También se puede utilizar una mezcla de dos o más tipos de hidróxidos metálicos y una mezcla de un hidróxido metálico y una carga inorgánica distinta de un hidróxido metálico.

Entre las diferentes cargas inorgánicas mencionadas anteriormente, son preferentes la sílice y el talco desde el punto de vista de la resistencia mecánica, tal como resistencia a la tracción y resistencia al pelado y deformación permanente por compresión en la espuma de la presente realización. En particular, la sílice es preferente desde el punto de vista del mantenimiento de la dureza, a la vez que es ligera, y por su resistencia al pelado. Además, se puede utilizar también una carga inorgánica a base de sílice que tiene una superficie hidrófoba, una mezcla de dos o más tipos de cargas inorgánicas a base de sílice y una mezcla de una carga inorgánica a base de sílice y una carga inorgánica distinta de una carga inorgánica a base de sílice. Entre los ejemplos de la sílice que se puede utilizar se pueden incluir sílice de proceso seco, sílice de proceso húmedo, sílice a base de silicato sintético y la sílice llamada sílice coloidal.

Además, en términos de la consecución del efecto de la adición de una carga inorgánica, la cantidad de la carga inorgánica (C) es de 0,5 partes en masa o más, a base de a 100 partes en masa de la cantidad total del copolímero a base de olefina (A) y el copolímero (B), desde el punto de vista de la capacidad de procesamiento y la resistencia mecánica debido a la dispersabilidad, la cantidad de la carga inorgánica (C) es de 35 partes en masa o menos. La cantidad de la carga inorgánica (C) es preferentemente de 0,5 a 15 partes en masa, y más preferentemente de 0,5 a 7 partes en masa.

((D) Agente de acoplamiento de silano orgánico)

Desde el punto de vista de un efecto de mejora del refuerzo y la mejora de la adhesividad con una imprimación o un adhesivo con el fin de adherirse a otros sustratos, el agente de acoplamiento de silano orgánico (D) es más preferentemente un agente de acoplamiento de silano orgánico que tiene un grupo que tiene afinidad por el componente (A) y/o el componente (B), y además por la superficie del componente (C), o capacidad de unión con los mismos.

El agente de acoplamiento de silano orgánico (D) (en adelante, a veces también designado simplemente componente (D)) que comprende la composición espumable de la presente realización no está particularmente limitado, siempre que se utilice de forma general en la mezcla de un polímero de caucho.

Entre los ejemplos del agente de acoplamiento de silano orgánico (D) se pueden incluir tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 3-mercaptopropil-trietoxisilano, 2-mercaptoetil-trietoxisilano, 2-mercaptoetil-trietoxisilano, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetil-tiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetil-tiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trietoxisililetil-N,N-dimetil-tiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-benzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-benzotiazol, monosulfuro de 3-trietoxisililpropil-metacrilato, monosulfuro de 3-trietoxisililpropil-metacrilato, tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropil-dietoximetilsilano, tetrasulfuro de dietoximetilsililpropil-N,N-dimetil tiocarbamoilo, tetrasulfuro de dietoximetilsililpropil-benzotiazol, 3-hexanoiltiopropil-trietoxisilano, 3-octanoiltiopropil trietoxisilano, 3-decanoiltiopropil-trietoxisilano, 3-lauoiltiopropil-trietoxisilano, 2-hexanoiltioetil-trietoxisilano, 2-octanoiltioetil-trietoxisilano, 2-decanoiltioetil-trietoxisilano, 2-lauoiltioetil-trietoxisilano, 3-hexanoiltiopropil-trietoxisilano, 3-octanoiltiopropil-trietoxisilano, 3-decanoiltiopropil-trietoxisilano, 3-lauoiltiopropil-trietoxisilano, 2-hexanoiltioetil-trietoxisilano, 2-octanoiltioetil-trietoxisilano, 2-decanoiltioetil-trietoxisilano, 2-lauoiltioetil-trietoxisilano, p-estiril-trietoxisilano, alil-trietoxisilano, alil-trietoxisilano, alil-triclorosilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropil-trietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetil-dietoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, 3-aminopropil-trietoxisilano, vinil dietoximetilsilano, vinil trietoxisilano, vinil tris(2-metoxietoxi)silano, vinil tricolorosilano, vinil trietoxisilano, vinil trietoxisilano.

Entre los ejemplos de un grupo que presenta afinidad por el componente (A) y el componente (B) o capacidad de enlace a los enlaces insaturados de los mismos se pueden incluir un grupo sulfuro, un grupo vinilo y un grupo amino. Entre los ejemplos de un grupo que presenta afinidad por la superficie de la carga inorgánica (C) o capacidad de unión a la misma se pueden incluir un grupo metoxisililo y un grupo etoxisililo.

5 Como componente (D), son preferentes un agente de acoplamiento de polisulfuro silano y un agente de acoplamiento de silano que contiene un grupo vinilo, y son más preferentes el polisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y el tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol.

10 Si se utiliza el agente de acoplamiento de silano orgánico (D) que tiene un grupo vinilo o un grupo amino, tales como viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano o 3-aminopropiltrimetoxisilano, se pueden añadir generadores de radicales, tales como un peróxido orgánico y un compuesto azo, cuando el grupo vinilo o el grupo amino del componente (D) se añade al componente (A) o al componente (B) mediante una reacción de adición de radicales.

15 Además, la cantidad de agente de acoplamiento de silano orgánico (D) es de 0,1 a 50 partes en masa, y preferentemente de 0,5 a 20 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de la carga inorgánica (C).

El agente de acoplamiento de silano orgánico (D) se puede utilizar individualmente o en combinaciones de dos o más.

20 ((E) Agente de espumación)

El agente de espumación (E) (en adelante, a veces también designado simplemente componente (E)) que comprende la composición espumable de la presente realización no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier agente de espumación conocido.

25 Entre los ejemplos del agente de espumación (E) se pueden incluir agentes de espumación orgánicos descomponibles térmicamente, tales como azodicarbonamida (ADCA), N,N'-dinitrosopentametilentetramina, 4,4'-oxibis(bencenosulfonil hidracida), difenilsulfona-3,3'-disulfonil hidracida, p-toluenosulfonil semicarbazida y trihidracinotriacina; y agentes de espumación inorgánicos descomponibles térmicamente, tales como hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, hidrogenocarbonato de amonio y carbonato de amonio.

35 Entre estos, son preferentes la azodicarbonamida (ADCA) y el hidrogenocarbonato de sodio desde el punto de vista de su coste y reactividad.

La cantidad del agente de espumación (E) es de 0,1 a 20 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de la cantidad total del copolímero a base de olefina (A) y el copolímero (B). La cantidad del agente de espumación (E) es preferentemente de 1 a 18 partes en masa, y más preferentemente de 2 a 15 partes en masa. Cuando el componente (E) se utiliza en la proporción anterior, se puede obtener una espuma que tiene una relación de expansión elevada y un alto grado de células cerradas.

(Compuesto metálico)

45 La composición espumable de la presente realización puede contener, según sea necesario, un compuesto organometálico que contiene un metal seleccionado de los metales de los grupos 2 a 12 de la tabla periódica.

Por ejemplo, son preferentes el diacrilato de cinc (ZDA) y el dimetacrilato de cinc (ZDMA). La adición de estos compuestos organometálicos aumenta el contenido de gel en la espuma resultante, permitiendo que las células de espuma sean más finas y más uniformes.

50 ((F) Agente de reticulación)

La composición espumable de la presente realización puede contener, según sea necesario, un agente de reticulación (F) (en lo sucesivo, a veces también designado simplemente componente (F)) y, por lo tanto, se puede obtener una composición espumable reticulada (en lo sucesivo, a veces también designada composición reticulable y espumable).

60 El agente de reticulación (F) no está particularmente limitado, y se puede utilizar cualquier agente de reticulación conocido. Entre los ejemplos del agente de reticulación (F) se pueden incluir un generador de radicales, tal como un peróxido orgánico.

La cantidad del agente de reticulación (F) es preferentemente de 0,1 a 20 partes en masa, y más preferentemente de 0,1 a 15 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de la cantidad total del copolímero a base de olefina (A) y el copolímero (B).

65

Entre los ejemplos específicos de los peróxidos orgánicos se pueden incluir peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano-3,1,3-bis(t-butilperoxiisopropil) benceno, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de p-clorobenzoilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, benzoato de t-butilperóxido, perbenzoato de t-butilo, carbonato de t-butil peroxiisopropilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo y peróxido de t-butil cumilo.

Estos peróxidos orgánicos se pueden utilizar solos o como una mezcla de dos o más.

Entre los peróxidos orgánicos, son preferentes el peróxido de dicumilo, el peróxido de di-t-butilo y el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano desde el punto de vista de la reactividad.

(Coagente de reticulación)

Cuando se lleva a cabo la reticulación utilizando el peróxido orgánico descrito anteriormente, se puede utilizar un coagente de reticulación en combinación. Entre los ejemplos de un coagente de reticulación de este tipo se pueden incluir coagentes de reticulación de peróxido, tales como azufre, p-quinonadioxima, p,p'-dibenzoil quinonadioxima, N-metil-N-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina y trimetilolpropano-N,N'-m-fenilendimaleimida; monómeros de metacrilato polifuncionales, tales como divinilbenceno, isocianurato de trialilo, cianurato de trialilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y metacrilato de alilo; y monómeros de vinilo polifuncionales, tales como butirato de vinilo y estearato de vinilo.

La cantidad de un coagente de reticulación de este tipo mezclado es preferentemente de 0,01 a partes 20 en masa, a base de a 100 partes en masa de la cantidad total del copolímero a base de olefina (A) y el copolímero (B), y el coagente de reticulación se utiliza más preferentemente en una proporción de 0,1 a 15 partes en masa.

Además, como los coagentes de reticulación descritos anteriormente, se pueden utilizar promotores de vulcanización a base de sulfonamida, a base de guanidina, a base de tiuram, a base de aldehído-amina, a base de aldehído-amoniaco, a base de tiazol, a base de tiourea o a base de ditiocarbamato en las cantidades necesarias.

Además, como dichos coagentes de reticulación, se pueden utilizar también flor de cinc, ácido esteárico en las cantidades necesarias.

(Aditivo)

La composición espumable de la presente realización puede contener, según sea necesario, diversos aditivos, tales como cargas, estabilizantes térmicos, estabilizantes de intemperie, retardantes de llama, absorbentes de ácido clorhídrico y pigmentos, dentro de un intervalo que no perjudique el objeto de la presente realización.

Los tipos de los aditivos no están particularmente limitados. Entre los ejemplos de cargas se pueden incluir negro de carbono, nanotubos de carbono y fullereno.

Además, entre los ejemplos de estabilizantes térmicos se pueden incluir estabilizantes a base de fósforo, tales como Irgafos 168, estabilizantes a base de lactona, tales como HP-136 y estabilizantes a base de azufre.

Entre los ejemplos de estabilizantes de intemperie se pueden incluir estabilizantes impedidos a base de fenol, estabilizantes de intemperie a base de fosfito y estabilizantes de intemperie a base de tioéter.

Entre los ejemplos de retardantes de llama se pueden incluir retardantes de llama a base de fósforo rojo, retardantes de llama a base de halógeno, retardantes de llama a base de organofosfatos y retardantes de llama inorgánicos.

Entre los ejemplos de absorbentes de ácido clorhídrico se puede incluir el estearato de calcio.

Entre los ejemplos de pigmentos se pueden incluir pigmentos a base de azo, pigmentos a base de ftalocianina, pigmentos a base de óxido, tales como óxido de titanio, pigmentos a base de cromato y a base de molibdato, y pigmentos inorgánicos, tales como compuestos de sulfuro de selenio, compuestos de ferrocianuro y negro de carbono.

[Procedimiento para producir la composición espumable]

La composición espumable de la presente realización se puede preparar mediante mezcla en estado fundido de proporciones específicas de (A) un copolímero a base de olefina, (B) (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático o (B-I) y (B-II) un copolímero a base de etileno que contiene un grupo insaturado, una carga inorgánica (C), un agente de acoplamiento de silano orgánico (D), un agente de espumación (E), y según se requiera, un agente de reticulación (F) en una amasadora a una temperatura a la cual los componentes (E) y (F) no se descomponen (en un

caso en el que esté contenido el componente (F), a una temperatura a la que los componentes (E) y (F) no se descomponen).

5 En la etapa de producción de la composición espumable de la presente realización, la mezcla en estado fundido se puede realizar utilizando cualquier método conocido. La mezcla en estado fundido se puede realizar utilizando, por ejemplo, una extrusora, tal como una extrusora de un solo husillo, una extrusora de doble husillo y una extrusora multihusillo, un mezclador Henschel, un mezclador Banbury, un molino de rodillos o una amasadora.

10 Otros métodos utilizables pueden incluir un método en el que los componentes individuales se mezclan mediante disolución o dispersión de los mismos, y posteriormente se elimina el disolvente.

En la presente realización, la mezcla en estado fundido se realiza preferentemente utilizando una extrusora, desde el punto de vista de la productividad y el rendimiento de amasado.

15 El método de mezcla no está particularmente limitado. Entre los ejemplos preferentes del método de mezcla se pueden incluir un método que comprende el amasado en estado fundido previo del componente (B), el componente (C) y el componente (D) en una primera etapa utilizando una extrusora para obtener gránulos de mezcla madre, y posteriormente amasar en estado fundido el componente (A), el componente (E) y, según se requiera, el componente (F), en una segunda etapa a una temperatura a la que el componente (E) y el componente (F) no se descomponen, para preparar una composición espumable; y un método que comprende el amasado en estado fundido previo del componente (A), el componente (B), el componente (C) y el componente (D) en una primera etapa utilizando una extrusora para obtener gránulos de mezcla madre, y posteriormente amasar en estado fundido el componente (E) y, según se requiera, el componente (F), en una segunda etapa a una temperatura a la que el componente (E) y el componente (F) no se descomponen, para preparar una composición espumable.

25 La "temperatura a la que el componente (E) y el componente (F) no se descomponen" se puede seleccionar, según sea apropiado, dependiendo de los tipos del componente (E) y el componente (F). Desde el punto de vista del equilibrio con las propiedades de amasado en estado fundido, por ejemplo, la temperatura es preferentemente de 80 a 200°C, más preferentemente de 90 a 160°C, y aún más preferentemente de 100 a 120°C.

30 Además, la temperatura a la que el amasado en estado fundido se lleva a cabo con la extrusora en la primera etapa está preferentemente dentro de un intervalo de 120°C a 250°C, más preferentemente dentro de un intervalo de 150°C a 240°C, y aún más preferentemente dentro de un intervalo de 180°C a 230°C.

35 La forma de la composición espumable de la presente realización no está particularmente limitada; la composición se puede moldear en cualquier forma deseada. Ejemplos de formas de la composición pueden incluir gránulos, láminas (a veces conocidas también como películas), hilos y escamas. Por ejemplo, los componentes individuales se pueden mezclar en un granulador para formar gránulos, según sea necesario.

40 La composición espumable de la presente realización se moldea en una lámina mediante cualquier método conocido.

45 Entre los ejemplos de métodos se pueden incluir un método en el que los gránulos de la composición espumable de la presente realización se moldean utilizando una extrusora o una máquina de calandrado; un método en el que los componentes individuales de la composición espumable de la presente realización se amasan en un mezclador Brabender, y posteriormente se moldean en una lámina utilizando rodillos de calandra; un método en el que se forma la composición reticulable y espumable de la presente realización en una lámina utilizando una máquina de moldeo por prensado; y un método en el que los componentes individuales se amasan utilizando una extrusora, y la mezcla se extruye posteriormente a través de una matriz en T o matriz anular para moldearse en una lámina. De esta manera, se puede obtener una lámina espumable no reticulada y no espumada.

[Espuma]

55 Una espuma se puede obtener mediante la espumación de la composición espumable de la presente realización. Además, la espuma de la presente realización también puede ser una espuma que se reticula por adición de un agente de reticulación y la adición de una etapa de reticulación (en adelante, a veces también se describe simplemente en la presente memoria como una espuma reticulada).

60 En la espuma de la presente realización, se suprimen con eficacia la desespumación durante la espumación y la reticulación no uniforme que tiene lugar durante una reacción de reticulación, y la espuma tiene una excelente estabilidad de moldeo, capacidad de procesamiento y aspecto. Además, la espuma de la presente realización permite la espumación en una relación de expansión elevada, lo que convencionalmente ha sido difícil, y es ligera y flexible y tiene también una deformación permanente por compresión, una resistencia al pelado, una fuerza adhesiva y resiliencia al impacto excelentes.

65

La espuma de la presente realización tiene preferentemente un densidad de 0,01 a 0,70 y una dureza (Shore C) de 15 a 70.

5 En general, si se aumenta la relación de expansión (la densidad disminuye), se reduce la resistencia mecánica. Sin embargo, la espuma de la presente realización puede mantener su dureza a pesar de que tiene una densidad baja.

10 Teniendo en cuenta el equilibrio entre propiedades físicas tales como la resistencia mecánica, la resiliencia al impacto o deformación permanente por compresión, y la densidad, la densidad es preferentemente de 0,05 a 0,50, más preferentemente de 0,05 a 0,35, aún más preferentemente de 0,05 a 0,20, y aún más preferentemente de 0,07 a 0,20.

15 La espuma de la presente realización puede realizarse a una densidad baja de 0,07 a 0,20 y puede mantener una dureza (Shore C) de 15 a 70. Cuando se produce un calzado utilizando la espuma, la dureza es preferentemente de 30 a 70, más preferentemente de 40 a 65, y aún más preferentemente de 45 a 60, desde el punto de vista de la flexibilidad y la comodidad del pie (dureza).

20 Además, la espuma de la presente realización tiene preferentemente una relación de resistencia al pelado/densidad de 18 o más, y puede mantener la resistencia mecánica, así como la dureza, a pesar de que tiene una densidad baja.

Como un método de reticulación aplicado para convertir la composición espumable de la presente realización en una espuma reticulada, se puede utilizar un método utilizado de forma habitual.

25 Por ejemplo, la presente composición espumable se reticula mediante calentamiento a una temperatura de 80 a 200°C, y preferentemente a una temperatura de 100 a 180°C.

30 El método de reticulación no está particularmente limitado. Entre los ejemplos del método de reticulación se pueden incluir un método químico que utiliza un peróxido orgánico, un método de reticulación con una composición de copolímero mediante reticulación con ion metálico, reticulación con silano, reticulación con resina o similar, y un método que comprende el moldeo de la composición espumable mediante moldeo por extrusión, moldeo por inyección o similares, y posteriormente realizar la reticulación física utilizando haz de electrones, radioactividad, reticulación mediante agua, etc. Estos métodos también se pueden utilizar en combinación. Desde el punto de vista de la conveniencia y la productividad, es preferente la reticulación química utilizando un peróxido orgánico.

35 Además, la composición espumable de la presente realización se puede espumar y, si se requiere, reticular mediante moldeo por prensado o moldeo por inyección.

40 Por ejemplo, la espuma de la presente realización se puede moldear en una forma predeterminada, utilizando la composición espumable en forma granulada. La espuma puede ser moldeada en una lámina. A continuación, se pueden producir una espuma y una espuma reticulada que se reticula, si se requiere, mediante prensado.

El siguiente es un ejemplo de la espumación de la lámina espumable que se puede obtener mediante el moldeo de la composición espumable de la presente realización en una lámina.

45 La lámina espumable se corta en dimensiones de 1,0 a 1,2 veces mayor que las dimensiones del volumen del molde, y posteriormente se inserta en el molde, que se mantiene entre 120°C y 200°C. Con una presión de sujeción del molde de 30 a 300 kgf/cm², y un tiempo de retención de molde de 10 a 90 minutos, la lámina espumable se somete a presión y se funde, provocando las reacciones de reticulación y la descomposición del agente de espumación; posteriormente, se abre el molde para producir la espumación de la composición, obteniéndose de este modo una espuma reticulada primaria.

50 La forma del molde para la reticulación y espumación en la preparación de la espuma reticulada primaria no está particularmente limitada; por ejemplo, se utiliza un molde que está configurado para dar una lámina. Preferentemente, el molde para la reticulación y espumación tiene una estructura completamente hermética a fin de evitar la fuga de los gases emitidos durante la fusión de la resina o de la descomposición del agente de espumación. El marco del molde es preferentemente un marco de molde que tiene una forma cónica en su superficie interior, desde el punto de vista de la capacidad de liberación del molde de la resina.

55 En la presente realización, la espuma reticulada primaria puede, en caso necesario, dotarse de una forma predeterminada mediante moldeo por compresión en una espuma reticulada de segundo orden. Las condiciones de moldeo por compresión en este momento no están particularmente limitadas; sin embargo, es preferente que, por ejemplo, la temperatura del molde esté dentro del intervalo de 120 a 200°C, la presión de sujeción del molde esté dentro del intervalo de 30 a 300 kgf/cm², el tiempo de compresión esté dentro del intervalo de 5 a 60 minutos, y la relación de compresión esté dentro del intervalo de 1,1 a 3,0.

65

En la presente realización, los materiales espumados se pueden producir mediante moldeo de la composición de resina espumable en varias formas o dimensiones diferentes a una lámina. En la presente realización, la forma o dimensiones de la espuma producida, así como la composición espumable que forma la espuma, no están particularmente limitadas, y la espuma o la composición se pueden moldear en varias formas distintas de una lámina.

La espuma de la presente realización se puede utilizar como láminas (a veces también conocidas como películas), artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por presión, artículos moldeados a vacío, y artículos moldeados por extrusión de varias formas.

En particular, la espuma de la presente realización, que sirve como un material que es ligero y flexible, y tiene una deformación permanente por compresión, una resistencia al pelado y una resiliencia al impacto excelentes, así como una estabilidad de moldeo, una capacidad de procesamiento y una adherencia excelentes, puede encontrar una amplia gama de aplicaciones, tales como elementos relacionados con el automóvil, materiales relacionados con la construcción, diversos materiales de envasado, y artículos de uso cotidiano. Entre estas aplicaciones, la espuma reticulada se puede utilizar adecuadamente como calzado, en particular, como entresuela de zapato.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describirá en detalle, haciendo referencia a ejemplos específicos y ejemplos comparativos; sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos siguientes.

En los ejemplos y ejemplos comparativos, se prepararon copolímeros a base de vinilo aromático y se prepararon espumas reticuladas de acuerdo con los métodos descritos a continuación, y sus propiedades físicas se evaluaron. Las propiedades de cada copolímero a base de vinilo aromático y las propiedades físicas de cada una de las espumas reticuladas se midieron de la siguiente manera.

[Medición de las propiedades del copolímero a base de vinilo aromático]

((1) Contenido de estireno, contenido de enlaces vinílicos en dieno conjugado, proporción de hidrogenación de enlace insaturado a base de al compuesto de dieno conjugado, cantidades de unidades monoméricas de vinilo aromático, unidades de enlace-1,4 y unidades de enlace-1,2 en butadieno, unidades de etileno o unidades de butileno)

Estos valores se midieron por análisis espectral de resonancia magnética nuclear (RMN).

Se utilizó JNM-LA400 (nombre comercial, fabricado por JEOL Ltd.) como un aparato de medición, y se utilizó cloroformo deuterado como disolvente. La concentración de una muestra se fijó en 50 mg/ml, y la frecuencia de observación se fijó en 400 MHz. Se utilizó TMS (tetrametilsilano) como un patrón de desplazamiento químico, y la medición se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones: retraso de pulso: 2,904 s; número de barridos de exploración: 64 veces, amplitud de pulso: 45°; y temperatura de medición: 26°C.

((2) Medición del contenido de bloque poliestireno)

El contenido de un bloque de poliestireno se midió según el método de tetróxido de osmio que se describe en I. M. Kolthoff, y otros., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946), utilizando un copolímero a base de vinilo aromático antes de la hidrogenación. Se utilizó una solución de 0,1 g de ácido ósmico en 125 ml de butanol terciario para descomponer el copolímero a base de vinilo aromático.

((3) Medición del peso molecular promedio en peso y la distribución de pesos moleculares)

Se obtuvieron el peso molecular promedio en peso y la distribución de pesos moleculares de un copolímero a base de vinilo aromático con respecto al peso molecular en términos de poliestireno, mediante medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) (aparato: LC-10 (nombre comercial, fabricado por Shimadzu Corporation); columna: dos columnas de TSKgeIGMHL (ID 4,6 mm x 30 cm); disolvente: tetrahidrofurano (caudal: 1,0 ml/min), temperatura de la columna: 40°C), utilizando patrones de poliestireno disponibles comercialmente. Además, se obtuvo la distribución de pesos moleculares en forma de la relación entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número obtenidos.

((4) Contenido de copolímero a base de vinilo aromático modificado)

Se aplicó la característica de un componente modificado de adsorberse en una columna de GPC que contiene gel a base de sílice como un material de carga. En cuanto a una solución de muestra que contiene un copolímero a base de vinilo aromático modificado y un patrón interno de poliestireno de bajo peso molecular, la proporción entre el copolímero a base de vinilo aromático modificado y el patrón de poliestireno en el cromatograma que se ha medido anteriormente en (3) se comparó con la relación del copolímero a base de vinilo aromático modificado y el patrón de

poliestireno en un cromatograma medido por una columna de GPC a base de sílice [columna: Zorbax, fabricado por Du Pont Kabushiki Kaisha; disolvente: tetrahidrofurano (caudal: 0,5 ml/min); y temperatura del horno de la columna: 40°C], y la diferencia obtenida se utilizó para medir la cantidad del copolímero a base de vinilo aromático modificado adsorbido sobre la columna de sílice. La proporción de un copolímero a base de vinilo aromático no modificado

5 corresponde a la proporción de copolímero a base de vinilo aromático que no ha sido adsorbido sobre la columna de sílice.

La proporción de copolímero de vinilo aromático modificado se calcula a base de a estos resultados.

10 ((5) Medición de datos de viscoelasticidad dinámica)

Cada uno de los copolímeros a base de vinilo aromático que se mencionan a continuación (B1 a B4) se cortó a un tamaño de 10 mm de ancho y 35 mm de largo, a fin de preparar probetas de ensayo a medir. Cada una de las probetas de ensayo preparadas de esta manera se colocaron en una geometría de tipo trenzado de un aparato, ARES (nombre comercial, fabricado por TA Instruments, Waters LLC), y se midieron los datos de viscoelasticidad

15 dinámica de cada probeta de ensayo en las siguientes condiciones: longitud efectiva de medición: 25 mm; deformación: 0,5%; frecuencia: 1 Hz; y una velocidad de aumento de temperatura de -50°C a 50°C de 3°C/min. A continuación, se obtuvo el valor de $\tan \delta$ a 15°C.

20 La temperatura de pico de $\tan \delta$ se obtuvo mediante la medición automática utilizando RSIOrchestrator (nombre comercial, fabricado por TA Instruments - Waters LLC).

[Medición de las propiedades físicas de la espuma reticulada]

25 ((1) Densidad)

Cada una de las espumas reticuladas se perforó para formar una probeta de ensayo en forma de un disco que tiene un diámetro de 1,4 cm y un espesor de 1 cm, y su densidad se midió utilizando un densímetro electrónico (MD-200S, fabricado por Alfa Mirage Co., Ltd.).

30 ((2) Dureza)

La dureza (Shore C) de cada espuma reticulada se midió utilizando un durómetro Asker C (CL-150 Shore C, fabricado por Kobunshi Keiki, Co., Ltd.), y se leyeron los valores instantáneos. Se tomó a continuación como la dureza un valor promedio de cinco puntos (promedio aritmético).

35

((3) Deformación permanente por compresión)

Cada una de las espumas reticuladas se ajustó a un tamaño de 1 cm (espesor); se comprimieron al 50% de su espesor de acuerdo con la norma JIS-K6262, y se mantuvieron a 23°C durante 22 horas; la presión se liberó posteriormente, y se midió el espesor después de 30 minutos para evaluar la magnitud de la deformación residual.

40

((4) Resistencia al pelado)

Una espuma reticulada se convirtió en una probeta de ensayo de 2 cm x 10 cm x 1 cm (espesor), y la probeta de ensayo se dotó de un corte de 2 cm en el centro; a continuación, se colocó la probeta de ensayo entre mandriles con una distancia de aproximadamente 4 cm, y la medición se realizó a 100 mm/min, utilizando una máquina de ensayo universal de tracción y compresión (TG-1 kN, fabricada por NMB Minebea). La resistencia al pelado se calculó según la siguiente ecuación:

50 Resistencia al pelado = Medición de la resistencia al pelado máxima / 2 (kgf/cm)

((5) Resistencia al desgarro)

Una espuma reticulada se ajustó a un tamaño de 1 cm (espesor) x forma de ángulo (no cortado), y a continuación se colocó entre mandriles con una distancia de aproximadamente 6 cm de acuerdo con la norma JIS-K6252. A continuación, se realizó la medición a 500 mm/min, utilizando una máquina de ensayo universal de tracción y compresión (TG-5 kN, fabricada por NMB Minebea). La resistencia al desgarro se calculó según la siguiente ecuación:

60 Resistencia al desgarro = Medición de la resistencia al desgarro máxima (kgf/cm)

((6) Resistencia a la tracción y alargamiento a la tracción)

Una espuma reticulada se ajustó a un tamaño de 1 cm (espesor) x forma de pesa No. 1, y a continuación se colocó entre mandriles con una distancia de aproximadamente 6 cm de acuerdo con la norma JIS-K6251. A continuación, la

65

medición se realizó a 500 mm/min, utilizando una máquina de ensayo universal de tracción y compresión (TG-5 kN, fabricada por NMB Minebea).

5 Resistencia a la tracción = Medición máxima de resistencia a la tracción / Sección de área transversal inicial (kgf / cm²)

Alargamiento a la tracción = Alargamiento de la probeta de ensayo a la rotura (cm) / 2 cm de longitud de calibre inicial x 100

10 ((7) Resiliencia al impacto)

15 Una espuma reticulada se ajustó a un espesor de 1 cm, y posteriormente se midió la resiliencia al impacto de acuerdo con la norma JIS-K6255; se dejó caer una bola de hierro de 15 g desde una altura de 40 cm (= L₀), y se midió la altura de rebote de la bola de hierro (= L) a 23°C. La resiliencia al impacto se determinó utilizando la siguiente ecuación:

Resiliencia al impacto = L / L₀ x 100

20 ((8) Fuerza adhesiva)

Una espuma reticulada y un caucho vulcanizado se cortaron cada uno en una probeta de ensayo con un tamaño de 2 cm x 10 cm x 1 cm (espesor), y posteriormente se prepararon por los métodos siguientes. Posteriormente, se midieron la fuerza adhesiva de la espuma reticulada y la del caucho vulcanizado.

25 <(1) Preparación de la espuma reticulada>

1. La superficie de una espuma reticulada se lavó con agua, y posteriormente se secó en un horno a 50°C durante 10 minutos.

30 2. Se aplicó a la superficie una imprimación acuosa de UV P-6-2 (Dongsung NSC LTD.), y posteriormente la superficie resultante se secó en un horno a 50°C durante 2,5 minutos.

3. La superficie se irradió con UV (0,56 J/cm²).

35 4. Se aplicó a la superficie un adhesivo acuoso WO1 (Dongsung NSC LTD.), y la superficie a continuación se secó con aire caliente a 55°C durante 1,5 minutos.

<(2) Preparación del caucho vulcanizado>

40 1. La superficie de un caucho vulcanizado se lavó con agua, y posteriormente se secó en un horno a 50°C durante 30 minutos.

2. Se aplicó a la superficie una imprimación acuosa PR-505 (Dongsung NSC LTD.), y a continuación la superficie resultante se secó con aire caliente a 55°C durante 1,5 minutos.

45 3. Se aplicó a la superficie un adhesivo acuoso WO1 (Dongsung NSC LTD.), y la superficie a continuación se secó con aire caliente a 55°C durante 1,5 minutos.

<(3) Medición de la fuerza adhesiva mediante integración adhesiva de espuma reticulada y caucho vulcanizado>

50 Los dos sustratos, la superficie de cada uno de los cuales se había recubierto con un adhesivo acuoso WO1 (Dongsung NSC LTD.), se sometieron a presión de 78,4 Pa (8 kg/cm²) durante 30 minutos, de modo que se integraron. A continuación, se midió la fuerza adhesiva a 100 mm/min utilizando una máquina de ensayo universal de tracción y compresión (TG-5 kN, fabricado por NMB Minebea).

55 ((9) Equilibrio entre ligereza y resistencia al pelado)

60 Se calculó la relación de "resistencia al pelado/densidad" entre la densidad de la espuma y la resistencia al pelado de la misma. Se determinó que, cuanto mayor es este valor, se puede obtener un mejor equilibrio entre la ligereza de la espuma y la resistencia al pelado de la misma.

[Materias primas utilizadas]

65 Se describen a continuación los copolímeros a base de olefina (A), los copolímeros a base de vinilo aromático (B), las cargas inorgánicas (C), los agentes de acoplamiento de silano orgánico (D), los agentes de espumación (E) y los

agentes de reticulación (F), que se utilizaron en los ejemplos y ejemplos comparativos que se mencionan a continuación.

5 ((A) Copolímero a base de olefina)

<A1>

Un copolímero de etileno-1-buteno (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., nombre comercial "TAFMER DF110")

10 Dureza (Shore A): 96

<A2>

Un copolímero de etileno-1-buteno (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., nombre comercial "TAFMER DF810")

15 Dureza (Shore A): 87

<A3>

20 Un copolímero de etileno-acetato de vinilo (fabricado por Du Pont-Mitsui Polychemicals, Co., Ltd., nombre comercial "Evaflex EV460")

Dureza (Shore A): 90

25 ((B) Copolímero)

[(B-I) Copolímero a base de vinilo aromático]

(Preparación del catalizador de hidrogenación)

30 Se preparó un catalizador de hidrogenación utilizado en la reacción de hidrogenación de un copolímero a base de vinilo aromático mediante el método siguiente.

35 En un reactor purgado con nitrógeno, se colocó 1 litro de ciclohexano secado y purificado, y se añadieron después al reactor 100 mmol de dicloruro de bis(η 5-ciclopentadienil)titanio. A continuación, con agitación total, se añadió al reactor una solución de n-hexano que contenía 200 mmol de trimetil aluminio. La mezcla obtenida se hizo reaccionar a temperatura ambiente durante aproximadamente 3 días.

Se prepararon los siguientes <B1> a <B4> como copolímeros a base de vinilo aromático (B-I).

40

<B1>

Utilizando un agitador con un volumen interno de 10 litros y un reactor de tipo tanque con camisa, se preparó un copolímero a base de vinilo aromático mediante el método siguiente.

45

Una cantidad predeterminada de ciclohexano se colocó en el reactor, y después la temperatura se ajustó a 70°C. A continuación, se añadió n-butil-litio al reactor desde la parte inferior del mismo, de modo que la cantidad de n-butil-litio fue de 0,16 partes en masa a base de a la masa total de todos los monómeros (la cantidad total de un monómero de butadieno y un monómero de estireno suministrados al reactor). Además, se añadió al reactor una solución en ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina, de modo que la cantidad de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina fue de 0,35 moles a base de a 1 mol de n-butil-litio. A continuación, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno en la primera etapa (concentración de monómero: 24% en masa) como un monómero en el reactor durante aproximadamente 10 minutos, y posteriormente la temperatura en el reactor se ajustó a aproximadamente 70°C.

55

Después de la parada del suministro, la reacción se llevó a cabo durante 15 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C.

Posteriormente, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 70 partes en masa de butadieno en la segunda etapa (concentración de monómero: 24% en masa) continuamente a una velocidad constante en el reactor durante 60 minutos, y durante esta operación, la temperatura en el reactor se ajustó a 70°C. Después de la parada del suministro, la reacción se llevó a cabo durante 10 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C.

60 A continuación, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 15 partes en masa de estireno en la tercera etapa (concentración de monómero: 24% en masa) al reactor durante aproximadamente 10 minutos, y

65

posteriormente la temperatura en el reactor se ajustó a aproximadamente 70°C. Después de la parada del suministro, la reacción se llevó a cabo durante 15 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C.

5 Después de la compleción de la polimerización, se añadió 1,3-dimetil-2-imidazolidinona como un modificador en una cantidad equimolar al n-butil-litio utilizado en la polimerización, y posteriormente la mezcla se dejó reaccionar durante 10 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C. Se analizó el copolímero a base de vinilo aromático obtenido modificado. Como resultado, el contenido de estireno fue del 30% en masa, el contenido de bloque de poliestireno fue del 30% en masa, el contenido de enlace de vinilo en la parte de butadieno fue del 35%, el porcentaje de modificación fue del 75%, el peso molecular promedio en peso fue de 80.000 y la distribución de pesos moleculares fue de 1,03.

15 A continuación, se añadió el catalizador de hidrogenación preparado anteriormente, en una cantidad de 100 ppm de átomos de titanio a base de a 100 partes en masa de un copolímero a base de vinilo aromático no hidrogenado, al copolímero a base de vinilo aromático obtenido modificado. La mezcla se agitó a una presión de hidrógeno de 0,7 MPa durante 30 minutos, mientras se ajustó la temperatura a 65°C, de modo que se llevó a cabo una reacción de hidrogenación.

20 Después de la compleción de la reacción, se añadieron 0,25 partes en masa de 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo como estabilizante a base de a 100 partes en masa del copolímero, de modo que se obtuvo un copolímero a base de vinilo aromático modificado B1. El porcentaje de hidrogenación del polímero B1 fue del 80%.

<B2>

25 Se añadieron 20 partes en masa de estireno en la primera etapa, se añadieron 60 partes en masa de butadieno en la segunda etapa, se añadieron 20 partes en masa de estireno en la tercera etapa y se añadió n-butil-litio en una cantidad de 0,11 partes en masa a base de a la masa total de todos los monómeros a un reactor desde la parte inferior del mismo. A continuación, se cambió la cantidad de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina para que fuera 0,25 moles a base de a 1 mol del n-butil-litio. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que en el polímero B1 descrito anteriormente, a excepción de las condiciones mencionadas anteriormente. La reacción de modificación no se realizó.

35 Después de la compleción de la polimerización, se añadió una solución de metanol en ciclohexano al producto de reacción, de modo que el metanol estaba en una cantidad equimolar a 1 mol de n-butil-litio, terminando de este modo la reacción de polimerización.

40 Se analizó el copolímero a base de vinilo aromático obtenido como resultado de la polimerización. Como resultado, el contenido de estireno fue del 40% en masa, el contenido de bloque de poliestireno fue del 40% en masa, el contenido de enlace de vinilo en la parte de butadieno fue del 28%, el peso molecular promedio en peso fue de 75.000 y la distribución de pesos moleculares fue de 1,04.

45 Posteriormente, el copolímero a base de vinilo aromático obtenido se sometió a una reacción de hidrogenación como en el caso del polímero B1 descrito anteriormente. Después de la compleción de la reacción, se añadió un estabilizante al producto de reacción. De este modo, se obtuvo un copolímero a base de vinilo aromático B2 con un porcentaje de hidrogenación del 40%.

<B3>

50 Se añadieron 22,5 partes en masa de estireno en la primera etapa, se añadieron 55 partes en masa de butadieno en la segunda etapa, se añadieron 22,5 partes en masa de estireno en la tercera etapa, y se añadió n-butil-litio en una cantidad de 0,10 partes en masa a base de a la masa total de todos los monómeros, a un reactor desde la parte inferior del mismo. A continuación, se cambió la cantidad de N,N,N',N'-tetrametiletildiamina para que fuera de 0,23 moles a base de a 1 mol del n-butil-litio. La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que la del polímero B1 descrito anteriormente, a excepción de las condiciones mencionadas anteriormente. La reacción de modificación no se realizó.

60 Después de la compleción de la polimerización, se añadió una solución de metanol en ciclohexano al producto de reacción, de modo que el metanol estaba en una cantidad equimolar a 1 mol de n-butil-litio, terminando de este modo la reacción de polimerización.

65 Se analizó el copolímero a base de vinilo aromático obtenido como resultado de la polimerización. Como resultado, el contenido de estireno fue del 45% en masa, el contenido de bloque de poliestireno fue del 45% en masa, el contenido de enlace de vinilo en la parte de butadieno fue del 25%, el peso molecular promedio en peso fue de 70.000 y la distribución de pesos moleculares fue de 1,05.

Posteriormente, el copolímero a base de vinilo aromático obtenido se sometió a una reacción de hidrogenación como en el caso del polímero B1 descrito anteriormente. Después de la compleción de la reacción, se añadió un estabilizante al producto de reacción. De este modo, se obtuvo un copolímero a base de vinilo aromático B3 con un porcentaje de hidrogenación del 35%.

5

<B4>

Desde el fondo de un reactor, se añadió n-butil-litio al reactor, de modo que la cantidad de n-butil-litio fue de 0,07 partes en masa a base de al peso total de todos los monómeros. Posteriormente, se añadió una solución en ciclohexano de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina al reactor, de modo que la cantidad de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina fue de 0,3 moles a base de a 1 mol del n butil-litio. A continuación, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 10 partes en masa de estireno en la primera etapa como un monómero en el reactor durante aproximadamente 5 minutos, y la temperatura en el reactor se ajustó a aproximadamente 70°C. Después de la parada del suministro, la reacción se llevó a cabo durante 15 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C.

10

15

Posteriormente, se suministró al reactor una solución de ciclohexano que contenía 37 partes en masa de butadieno y 45 partes en masa de estireno en la segunda etapa continuamente a una velocidad constante durante 60 minutos, y durante esta operación, la temperatura en el reactor se ajustó a una temperatura de 70 a 80°C. Después de la parada del suministro, la mezcla se dejó reaccionar durante 10 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor de 70 a 80°C.

20

25

Por último, se suministró una solución de ciclohexano que contenía 8 partes en masa de estireno en la tercera etapa al reactor durante 5 minutos, y la temperatura en el reactor se ajustó a aproximadamente 70°C. Después de la parada del suministro, la mezcla se dejó reaccionar durante 15 minutos, a la vez que se ajustó la temperatura en el reactor a 70°C.

30

La polimerización se llevó a cabo de la misma manera que la del polímero B1, a excepción de las condiciones mencionadas anteriormente. La reacción de modificación no se realizó.

Después de la compleción de la polimerización, se añadió una solución de metanol en ciclohexano al producto de reacción, de modo que el metanol estaba en una cantidad equimolar a 1 mol de n-butil-litio, terminando de este modo la reacción de polimerización.

35

Se analizó el copolímero a base de vinilo aromático obtenido como resultado de la polimerización. Como resultado, el contenido de estireno fue del 62% en masa, el contenido de bloque de poliestireno fue del 23% en masa, el contenido de enlace de vinilo en la parte de butadieno fue del 21%, el peso molecular promedio en peso fue de 160.000 y la distribución de pesos moleculares fue de 1,08.

40

Posteriormente, el copolímero a base de vinilo aromático obtenido se sometió a una reacción de hidrogenación como en el caso del polímero B1 descrito anteriormente. Después de la compleción de la reacción, se añadió un estabilizante al producto de reacción. De este modo, se obtuvo un copolímero a base de vinilo aromático B4 con un porcentaje de hidrogenación del 35%.

45

La composición, estructura, peso molecular y los resultados de la medición de las propiedades físicas de cada uno de los copolímeros a base de vinilo aromático obtenidos, se muestran en la tabla 1 siguiente.

[Tabla 1]

Composición, estructura y peso molecular del polímero	B1	B2	B3	B4
Contenido de estireno (% en masa) en el polímero	30	40	45	62
Contenido de bloque de estireno (% en masa) en el polímero	30	40	45	23
Contenido de vinilo (%) en el dieno conjugado	35	28	25	21
Peso molecular promedio en peso (decenas de miles)	8	7,5	7	16
Porcentaje de hidrogenación (%) de doble enlace en dieno conjugado	80	40	35	35
Temperatura de pico de tan δ (°C)	-55	-61	-66	9
Valor de tan δ a 15°C	0,07	0,06	0,044	0,72

50 [(B-II) Copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado]

<B5>

Copolímero de etileno-propileno-dieno EPDM

55

(Nombre comercial "Nordel IP 4770R," fabricado por Dow Chemical Company)

((C) Carga inorgánica)

<C1>

- 5 Como carga inorgánica, se utilizó sílice Nipsil AQ (fabricado por Tosoh Silica Corporation, diámetro promedio de partícula dispersa: 0,3 μm).

<C2>

- 10 Como carga inorgánica, se utilizó talco JM209 (fabricado por Asada Milling Co., Ltd., diámetro promedio de partícula dispersa: 3,5 μm).

((D) Agente de acoplamiento de silano orgánico)

15 <D1>

Como un agente de acoplamiento de silano orgánico a base de sulfuro, se utilizó Si69 (fabricado por Evonik Degussa Japan Co., Ltd.).

20 <D2>

Como un agente de acoplamiento de silano orgánico a base de sulfuro, se utilizó Si75 (fabricado por Evonik Degussa Japan Co., Ltd.).

25 <D3>

Como un agente de acoplamiento de silano orgánico a base de vinilo, se utilizó GF 56 (fabricado por Wacker Asahikasei Silicone Co., Ltd.).

30 <D4>

Como un agente de acoplamiento de silano orgánico a base de mercapto, se utilizó GF 70 (fabricado por Wacker Asahikasei Silicone Co., Ltd.).

35 ((E) Agente de espumación)

Como un agente de espumación, se utilizó Excellar AK # 2 (fabricado por Eiwa Chemical Ind. CO., LTD.).

((F) Agente de reticulación)

40

Como un óxido orgánico, se utilizó PERCUMYL D (NOF Corporation).

[Ejemplo 1]

- 45 En primer lugar, utilizando una extrusora como una amasadora en estado fundido, se amasaron 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1), 10 partes en masa del copolímero a base de vinilo aromático (B1), 5 partes en masa de la carga inorgánica (C1), sílice Nipsil AQ, y 0,4 partes en masa del agente de acoplamiento de silano orgánico (D2) Si75, que fueron los componentes de mezcla en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación, a una temperatura de amasado de 200°C para obtener una mezcla madre.

50

Posteriormente, utilizando una amasadora a presión como una amasadora en estado fundido, la mezcla madre que era el producto amasado obtenido en la primera etapa y 70 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1) y otros aditivos, que eran los componentes de mezcla en la segunda etapa que se muestra en la tabla 2 a continuación, se amasaron a una temperatura de amasado de aproximadamente 130°C durante un tiempo de amasado de 10 minutos.

55

Posteriormente, utilizando un molino abierto de dos rodillos como una amasadora en estado fundido, el producto amasado obtenido en la segunda etapa, y 9 partes en masa del agente de espumación (E), Excellar AK # 2 y 0,7 partes en masa del óxido orgánico (F), PERCUMYL D, que fueron los componentes de mezcla en la tercera etapa que se muestra en la tabla 2 a continuación, se amasaron a una temperatura de amasado de 100°C durante un tiempo de amasado de 5 minutos para obtener una composición espumable.

60

Posteriormente, utilizando una máquina de moldeo por compresión, la composición espumable obtenida se moldeó por compresión a una temperatura de 160°C a una presión de 150 kgf/cm^2 durante 20 minutos.

65

A continuación, se liberó la presión para obtener una espuma reticulada primaria.

Esta espuma reticulada primaria se moldeó por compresión a una relación de compresión de $145 \pm 5\%$, produciendo con ello una espuma reticulada de segundo orden.

- 5 Las propiedades físicas de la espuma reticulada de segundo orden se midieron posteriormente de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 2]

- 10 Se utilizó el copolímero a base de vinilo aromático (B2), en lugar del copolímero a base de vinilo aromático (B1), en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

15 [Ejemplo 3]

- Se utilizó el copolímero a base de vinilo aromático (B3), en lugar del copolímero a base de vinilo aromático (B1), en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

20 [Ejemplo 4]

- Se utilizó la carga inorgánica (C2), talco JM209, en lugar de la carga inorgánica (C1), sílice Nipsil AQ, en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

25 [Ejemplo 5]

- 30 Se utilizó el agente de acoplamiento de silano orgánico (D3), en lugar del agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

35 [Ejemplo 6]

- Se utilizó el agente de acoplamiento de silano orgánico (D4), en lugar del agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

40 [Ejemplo 7]

- 45 Se utilizó el copolímero a base de etileno que contenía un grupo insaturado (B5), en lugar copolímero a base de vinilo aromático (B1), en la primera etapa que se muestra en la tabla 2 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

50 [Ejemplo 8]

- Se utilizaron 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1), 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A2), 5 partes en masa de la carga inorgánica (C1), sílice Nipsil AQ, y 0,4 partes en masa del agente de acoplamiento de silano orgánico (D3) GF 56 como componentes de mezcla de los materiales en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Además, se utilizaron 60 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1) como un componente de mezcla de los materiales en la segunda etapa. Excepto por estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

55 [Ejemplo 9]

- Se utilizaron 0,5 partes en masa del agente de acoplamiento de silano orgánico (D1), en lugar del agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), como componente de mezcla de los materiales en la primera etapa que se muestra en la tabla 2 a continuación. Se utilizaron 50 partes en masa del copolímero de etileno-acetato de vinilo (A3) y 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1) en la segunda etapa. Se utilizaron 7 partes en masa del agente de espumación (E), Excellar AK # 2, como un componente de mezcla en la tercera etapa. Excepto por

estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 10]

5 Se utilizaron 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1), 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A2), 5 partes en masa de la carga inorgánica (C1), sílice Nipsil AQ, y 0,4 partes en masa del agente de acoplamiento de silano orgánico (D1) Si69 como componentes de mezcla en la primera etapa mostrada en la tabla 2 a continuación. Se utilizaron 60 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A1) como un
10 componente de mezcla en la segunda etapa. Se utilizaron 7 partes en masa del agente de espumación (E), Excellar AK # 2, y 0,7 partes en masa del óxido orgánico (F), PERCUMYL D, como componentes de mezcla en la tercera etapa. Excepto por estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

15 [Ejemplo comparativo 1]

No se mezclaron la carga inorgánica (C1) y el agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), que fueron los aditivos en la primera etapa que se muestra en la tabla 3 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una
20 espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo comparativo 2]

25 No se mezcló el agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), que era el aditivo en la primera etapa mostrada en la tabla 3 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo comparativo 3]

30 No se mezcló la carga inorgánica (C1), que era el aditivo en la primera etapa mostrada en la tabla 3 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo comparativo 4]

35 No se mezcló el agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), que fue el aditivo en la primera etapa mostrada en la tabla 3 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 4. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

40 [Ejemplo comparativo 5]

No se mezclaron la carga inorgánica (C1) y el agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), que eran los aditivos en la primera etapa que se muestra en la tabla 3 a continuación. Excepto por esta condición, se preparó una espuma
45 reticulada de segundo orden como en el ejemplo 5. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo comparativo 6]

50 No se mezcló el copolímero a base de etileno (A1) de la primera etapa mostrada en la tabla 3 a continuación, y la cantidad del agente de espumación (E), Excellar AK # 2, se cambió de 9 partes en masa a 7 partes en masa. Excepto por estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 3. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 11]

55 En primer lugar, utilizando una extrusora como una amasadora en estado fundido, se amasaron 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A2), 60 partes en masa del copolímero a base de vinilo aromático (B4), 10 partes en masa de la carga inorgánica (C1), sílice Nipsil AQ, y 0,8 partes en masa del agente de acoplamiento de silano orgánico (D2) Si75, que fueron los componentes de mezcla en la primera etapa mostrada en la tabla 4 a
60 continuación, a una temperatura de amasado de 200°C para obtener una mezcla madre.

Posteriormente, utilizando una amasadora a presión como una amasadora en estado fundido, la mezcla madre que era el producto amasado obtenido en la primera etapa y 20 partes en masa del copolímero de etileno-1-buteno (A2) y otros aditivos, que eran los componentes de mezcla en la segunda etapa que se muestra en la tabla 4 a
65 continuación, se amasaron a una temperatura de amasado de aproximadamente 130°C durante un tiempo de amasado de 10 minutos.

5 Posteriormente, utilizando un molino abierto de dos rodillos como una amasadora en estado fundido, el producto amasado obtenido en la segunda etapa, y 2 partes en masa del agente de espumación (E), Excellar AK # 2, y 0,35 partes en masa del óxido orgánico (F), PERCUMYL D, que fueron los componentes de mezcla en la tercera etapa que se muestra en la tabla 4 a continuación, se amasaron a una temperatura de amasado de 100°C durante un tiempo de amasado de 5 minutos para obtener una composición espumable.

10 Posteriormente, utilizando una máquina de moldeo por compresión, la composición espumable obtenida se moldeó por compresión a una temperatura de 160°C, a una presión de 150 kgf/cm², durante 20 minutos.

A continuación, se liberó la presión para obtener una espuma reticulada primaria. Esta espuma reticulada primaria se moldeó por compresión a una relación de compresión de 145 ± 5%, para obtener una espuma reticulada de segundo orden.

15 Posteriormente, las propiedades físicas de la espuma reticulada de segundo orden se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 12]

20 En la primera etapa mostrada en la tabla 4 a continuación, se cambió la cantidad de copolímero a base de vinilo aromático (B4) de 60 partes en masa a 70 partes en masa; en la segunda etapa, se cambió la cantidad del copolímero de etileno-1-buteno (A2) de 20 partes en masa a 10 partes en masa y además, en la tercera etapa, se cambió la cantidad de agente de espumación (E), Excellar AK # 2, de 2 partes en masa a 2,5 partes en masa, y se cambió la cantidad del óxido orgánico (F), PERCUMYL D, de 0,35 partes en masa a 0,44 partes en masa. Excepto por estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 1. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo comparativo 7]

30 No se mezclaron la carga inorgánica (C1) y el agente de acoplamiento de silano orgánico (D2), que eran los aditivos en la primera etapa que se muestra en la tabla 4 a continuación. Excepto por estas condiciones, se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el ejemplo 11. Las propiedades físicas de la misma se midieron de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

35 La tabla 2 a continuación muestra los resultados obtenidos en los ejemplos 1 a 10; la tabla 3 a continuación los resultados obtenidos en los ejemplos comparativos 1 a 6; y en la tabla 4 a continuación se muestran los resultados obtenidos en los ejemplos 11 y 12 y el ejemplo comparativo 7, respectivamente.

[Tabla 2]

	Componente de mezcla	Ejemplo													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10				
Primera etapa Extrusora 200°C	Copolimero de etileno-1-buteno (A1)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
	Copolimero de etileno-1-buteno (A2)														
	Copolimero a base de vinilo aromático (B1)	10													
	Copolimero a base de vinilo aromático (B2)		10												
	Copolimero a base de vinilo aromático (B3)			10	10	10	10						10		
	Copolimero a base de etileno que contiene un grupo insaturado (B5)								10						
Aditivo	Carga inorgánica (C1)	5	5	5		5	5	5	5	5	5	5	5	5	
	Carga inorgánica (C2)				5										
	Agente de acoplamiento de silano orgánico (D1)													0,5	
	Agente de acoplamiento de silano orgánico (D2)	0,4	0,4	0,4	0,4							0,4			
	Agente de acoplamiento de silano orgánico (D3)									0,4			0,4		
	Agente de acoplamiento de silano orgánico (D4)										0,4				
Segunda etapa Amasadora 130°C	Copolimero de etileno-1-buteno (A1)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	60	60	
	Copolimero de etileno-acetato de vinilo (A3)													50	
	Aditivo	Óxido de cinc	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
		Ácido esteárico	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
		Óxido de titanio	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
		Estearato de cinc	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Aditivo	Agente de espumación (E)	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	7,0	
	Agente de reticulación (F)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	
Densidad	Espuma reticulada primaria (g/cm ³)	0,075	0,079	0,082	0,077	0,080	0,075	0,073	0,074	0,110	0,101	0,074	0,110	0,101	

(continuación)

	Componente de mezcla	Ejemplo									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Densidad	Espuma reticulada primaria (g/cm ³)	0,109	0,112	0,113	0,097	0,111	0,102	0,096	0,103	0,149	0,142
Dureza	Espuma reticulada de segundo orden (g/cm ³)	50	54	57	51	55	52	50	51	55	53
Resistencia a la tracción	Valor instantáneo (Shore C)	42	46	50	45	51	47	41	43	59	55
Alargamiento	(kgf/cm ²)	240	230	210	230	220	240	250	200	230	220
Resistencia al desgarro	(%)	10	12	11	10	11	10	9	9	13	11
Resistencia al pelado	(kgf/cm)	2,5	2,4	2,7	2	2,3	2,1	2	2,1	3,2	3
Deformación permanente por compresión	(%)	14	15	16	23	19	24	18	25	13	24
Resiliencia al impacto	(%)	50	48	46	48	46	47	43	42	44	43
Fuerza adhesiva 30 minutos	(kgf/cm)	2,9	2,8	2,7	2,5	2,8	2,7	2,6	2,8	3,2	2,9
Pelado/Densidad (kgf·cm ³ /g·cm)		22,9	21,4	23,9	20,6	20,7	20,6	20,8	20,4	21,5	21,1

[Tabla 3]

	Componente de mezcla		Ejemplo comparativo						
			1	2	3	4	5	6	
Primera etapa Extrusora 200°C	Copolímero de etileno-1-buteno (A1)		20	20	20	20	20		
	Copolímero de etileno-1-buteno (A2)						20		
	Copolímero a base de vinilo aromático (B1)								
	Copolímero a base de vinilo aromático (B2)							100	
	Copolímero a base de vinilo aromático (B3)		10	10	10	10			
	Copolímero a base de etileno que contiene un grupo insaturado (B5)								
	Aditivo	Carga inorgánica (C1)			5		5		5
		Carga inorgánica (C2)							
		Agente de acoplamiento de silano orgánico (D1)							
		Agente de acoplamiento de silano orgánico (D2)				0,4			0,4
Agente de acoplamiento de silano orgánico (D3)									
Agente de acoplamiento de silano orgánico (D4)									
Segunda etapa Amasadora 130°C	Copolímero de etileno-1-buteno (A1)		70	70	70	20	60		
	Copolímero de etileno-acetato de vinilo (A3)					50			
	Aditivo	Óxido de cinc		1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
		Ácido esteárico		0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
		Óxido de titanio		2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Estearato de cinc		0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8		
Tercera etapa Rodillo 100°C	Aditivo	Agente de espumación (E)		9,0	9,0	9,0	7,0	7,0	7,0
		Agente de reticulación (F)		0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

ES 2 583 329 T3

(continuación)

	Componente de mezcla	Ejemplo comparativo					6
		1	2	3	4	5	
Densidad	Espuma reticulada primaria (g/cm ³)	0,073	0,077	0,074	0,105	0,090	Mal moldeado no medible
Densidad	Espuma reticulada de segundo orden (g/cm ³)	0,106	0,112	0,108	0,14	0,129	
Dureza	Valor instantáneo (Shore C)	40	51	47	52	40	
Resistencia a la tracción	(kgf/cm ²)	36	45	45	49	47	
Alargamiento	(%)	240	160	200	160	230	
Resistencia al desgarro	(kgf/cm)	8	6	7	9	9	
Resistencia al pelado	(kgf/cm)	1,7	1,6	1,9	2,5	2,1	
Deformación permanente por compresión	(%)	36	37	30	27	32	
Resiliencia al impacto	(%)	46	45	46	46	42	
Fuerza adhesiva 30 minutos después	(kgf/cm)	1,6	1,8	2	2,1	1,9	
Pelado/Densidad (kgf·cm ³ /g·cm) /g·cm		16,0	14,3	17,6	17,9	16,3	

[Tabla 4]

	Componente de mezcla	Ejemplo		Ejemplo Comparativo 7	
		11	12		
Primera etapa Extrusora 200°C	Copolímero de etileno-1-buteno (A2)	20	20	20	
	Copolímero a base de vinilo aromático (B4)	60	70	60	
	Aditivo	Carga inorgánica (C1)	10	10	
		Agente de acoplamiento de silano orgánico (D2)	0,8	0,8	
Segunda etapa Amasadora 130°C	Copolímero de etileno-1-buteno (A1)		10		
	Copolímero de etileno-1-buteno (A2)	20		20	
	Aditivo	Óxido de cinc	1,12	1,12	1,12
		Ácido esteárico	0,32	0,32	0,32
		Óxido de titanio	2,00	2,00	2,00
Estearato de cinc		0,64	0,64	0,64	
Tercera etapa Rodillo 100°C	Aditivo	Agente de espumación (E)	2,00	2,50	2,00
		Agente de reticulación (F)	0,35	0,44	0,35
Densidad	Espuma reticulada primaria (g/cm ³)	0,30	0,22	0,27	
Densidad	Espuma reticulada de segundo orden (g/cm ³)	0,43	0,32	0,41	
Dureza	Valor instantáneo	54	52	47	
Resistencia al pelado	(kgf/cm)	3,9	3,3	2,2	

(continuación)

	Componente de mezcla	Ejemplo		Ejemplo comparativo 7
		11	12	
Deformación permanente por compresión	(%)	13	15	31
Resiliencia al impacto	(%)	13	11	13
Fuerza adhesiva 30 minutos después	(kgf/cm)	3,3	3	1,5

Las densidades de las espumas reticuladas de segundo orden de los ejemplos 1 a 8 y los ejemplos comparativos 1 a 3 fueron sustancialmente iguales entre sí.

5 La espuma reticulada de segundo orden de los ejemplos 1 a 8 tenía una dureza de 50 a 57, una deformación permanente por compresión del 14 al 25%, una resistencia al pelado de 2,0 a 2,7 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 2,5 a 2,9 kgf/cm.

10 Por otra parte, todas las espumas reticuladas de segundo orden de los ejemplos comparativos 1 a 3 tenían una dureza de 40 a 51, una deformación permanente por compresión del 30 al 37%, una resistencia al pelado de 1,6 a 1,9 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 1,6 a 2,0 kgf/cm y, de este modo, los resultados de los ejemplos comparativos 1 a 3 fueron más insatisfactorios que los de los ejemplos.

15 Las densidades de las espumas reticuladas de segundo orden del ejemplo 9 y el ejemplo comparativo 4 fueron sustancialmente iguales entre sí.

La espuma reticulada de segundo orden del ejemplo 9 tenía una dureza de 55, una deformación permanente por compresión del 13%, una resistencia al pelado de 3,2 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 3,2 kgf/cm.

20 Por otra parte, la espuma reticulada de segundo orden del ejemplo comparativo 4 tenía una dureza de 52, una deformación permanente por compresión del 27%, una resistencia al pelado de 2,5 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 2,1 kgf/cm y, de este modo, los resultados del ejemplo comparativo 4 fueron más insatisfactorios que los del ejemplo.

25 Las densidades de las espumas reticuladas de segundo orden del ejemplo 10 y del ejemplo comparativo 5 fueron sustancialmente iguales entre sí. La espuma reticulada de segundo orden del ejemplo 10 tenía una dureza de 53, una deformación permanente por compresión del 24%, una resistencia al pelado de 3,0 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 2,9 kgf/cm.

30 Por otra parte, la espuma reticulada de segundo orden del ejemplo comparativo 5 tenía una dureza de 40, una deformación permanente por compresión del 32%, una resistencia al pelado de 2,5 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 1,9 kgf/cm y, de este modo, los resultados del ejemplo comparativo 5 fueron más insatisfactorios que los del ejemplo.

35 Además, no se pudo obtener en el ejemplo comparativo 6 una espuma cuyas propiedades físicas fueran medibles.

Las densidades de las espumas reticuladas de segundo orden de los ejemplos 11 y 12 y el ejemplo comparativo 7 fueron sustancialmente iguales entre sí.

40 Las espumas reticuladas de segundo orden de los ejemplos 11 y 12 tenían una dureza de 52 a 54, una deformación permanente por compresión del 13 al 15%, una resistencia al desprendimiento de 3,3 a 3,9 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 3,0 a 3,3 kgf/cm.

45 Además, la espuma reticulada de segundo orden del ejemplo comparativo 7 tenía una dureza de 47, una deformación permanente por compresión del 31%, una resistencia al pelado de 2,2 kgf/cm y una fuerza adhesiva de 1,5 kgf/cm, y por lo tanto, los resultados del ejemplo comparativo 7 fueron más insatisfactorios que los de los ejemplos.

50 Los ejemplos mostraron que la composición espumable de la presente realización es ligera y tiene también una deformación permanente por compresión, una resistencia al pelado y una fuerza adhesiva excelentes.

Aplicabilidad Industrial

5 Las espumas de la presente invención tienen aplicabilidad industrial como diferentes artículos moldeados, tales como partes de automóviles, aplicaciones de ingeniería civil y de construcción, piezas de electrodomésticos, artículos deportivos, artículos diversos y papelería.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición espumable que comprende:
- (A) un copolímero a base de olefina;
- (B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación;
- 10 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado;
- 15 (B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado
- (C) una carga inorgánica;
- 20 (D) un agente de acoplamiento de silano orgánico; y
- (E) un agente de espumación; en la que
- 25 la relación en masa del componente (A) con respecto al componente (B), (A/B), es de 5/95 a 60/40, o de 70/30 a 98/2;
- una cantidad del componente (C) es de 0,5 a 35 partes en masa, y una cantidad del componente (E) es de 0,1 a 20 partes en masa, a base de a 100 partes en masa de una cantidad total de los componentes (A) y (B); y
- 30 una cantidad del componente (D) es de 0,1 a 50 partes en masa, a base de a 100 partes en masa del componente (C).
2. Composición espumable, según la reivindicación 1, en la que el componente (A) es un copolímero a base de etileno.
- 35 3. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el componente (B) es un copolímero que tiene un grupo funcional en una cadena molecular del mismo.
- 40 4. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente (C) es una carga inorgánica seleccionada entre el grupo que comprende una carga inorgánica a base de sílice, un óxido metálico y un hidróxido metálico, y un diámetro promedio de partícula dispersa de la misma es de 0,01 a 4 μm .
- 45 5. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el componente (D) es un agente de acoplamiento de silano orgánico que tiene un grupo que presenta afinidad por el componente (A) y/o el componente (B) y, además, una superficie del componente (C) o capacidad de unión con los mismos.
6. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el componente (D) es un agente de acoplamiento de silano de polisulfuro.
- 50 7. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero a base de vinilo aromático del componente (B-I) tiene un pico de $\tan \delta$ dentro de un intervalo de 0°C o más y 30°C o menos y un valor de $\tan \delta$ a 15°C de 0,4 o más, tal como se determina mediante la medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz).
- 55 8. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que el copolímero a base de vinilo aromático del componente (B-I) tiene un pico de $\tan \delta$ de 0°C o menos, tal como se determina mediante la medición de viscoelasticidad dinámica (1 Hz).
- 60 9. Composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende además de 0,1 a 20 partes en masa de un agente de reticulación (F), a base de a 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y B).
10. Procedimiento para producir una composición espumable, que comprende las etapas de:
- 65 amasar previamente en estado fundido, en una primera etapa, como mínimo

(B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación;

5 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de compuesto de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, (B-II) un copolímero a base de etileno que tiene un grupo insaturado

10 (C) una carga inorgánica, y

(D) un agente de acoplamiento de silano orgánico,

15 a una temperatura de 120°C o más para obtener una mezcla madre; y

amasar en estado fundido, en una segunda etapa, la mezcla madre, (A) un copolímero a base de olefina, (E) un agente de espumación y, si se requiere, (F) un agente de reticulación.

20 11. Procedimiento para producir una composición espumable, que comprende las etapas de:

amasar previamente en estado fundido, en una primera etapa, como mínimo

(A) un copolímero a base de olefina,

25 (B) un copolímero que es (B-I) o (B-I) y (B-II), que se describen a continuación;

30 (B-I) un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de dieno conjugado, y/o un copolímero a base de vinilo aromático, que comprende una unidad monomérica de vinilo aromático y una unidad monomérica de alquileno, en el que el componente (B-I) comprende del 5 al 90% en masa de una unidad monomérica de vinilo aromático y del 5 al 65% en masa de una unidad monomérica de dieno conjugado, y

(B-II) un copolímero a base de a etileno que tiene un grupo insaturado,

35 (C) una carga inorgánica, y

(D) un agente de acoplamiento de silano orgánico,

40 a una temperatura de 120°C o más para obtener una mezcla madre; y

amasar en estado fundido, en una segunda etapa, la mezcla madre, (E) un agente de espumación, y si se requiere, (F) un agente de reticulación.

45 12. Espuma que se puede obtener mediante la espumación, o mediante la reticulación y espumación de la composición espumable, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Espuma, según la reivindicación 12, que tiene una densidad de 0,01 a 0,70 y una dureza (Shore C) de 15 a 70.

50 14. Espuma, según las reivindicaciones 13 ó 14, que tiene una densidad de 0,05 a 0,20, una dureza (Shore C) de 45 a 60, y un valor de resistencia al pelado/densidad de 18 o más.

15. Calzado que comprende la espuma, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

55 16. Material de construcción que comprende la espuma, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.

17. Parte de automóvil que comprende la espuma, según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14.