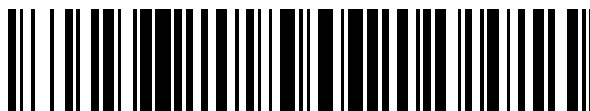


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 682 802**

51 Int. Cl.:

**C08J 9/00** (2006.01)  
**C08J 9/04** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 53/00** (2006.01)  
**C08L 53/02** (2006.01)  
**A43B 13/12** (2006.01)  
**A43B 13/04** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08J 9/10** (2006.01)  
**C08K 5/14** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2009 E 16154348 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.05.2018 EP 3034549**

54 Título: **Composición reticulable y espumable, espuma reticulada y entresuela de zapato que las comprende**

30 Prioridad:

**22.12.2008 JP 2008325652**  
**22.12.2008 JP 2008325655**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**21.09.2018**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SHIMIZU, DAISUKE;**  
**ARAKI, YOSHIFUMI;**  
**SUZUKI, KATSUMI;**  
**KUSANOSE, YASUHIRO y**  
**HORIUCHI, MIKA**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 682 802 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 reticulable y espumable, espuma reticulada y entresuela de zapato que las comprende

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición reticulable y espumable, una espuma reticulada y una entresuela de zapato que las comprende.

Técnica anterior

10 En los últimos años, los materiales de espuma han despertado interés con vistas a conseguir un peso ligero. Sin embargo, si una composición que contiene una resina o elastómero solamente se espuma, la resistencia mecánica disminuirá, lo que causará problemas tales como el deterioro y la deformación después de un uso a largo plazo. Por este motivo, una composición de este tipo se transforma en una espuma reticulada, con lo que se consigue una amplia gama de aplicaciones en forma de material que es ligero y que tiene una resistencia mecánica elevada tales como piezas relacionadas con la automoción, piezas relacionadas con la construcción, varios materiales de empaquetado y artículos básicos.

15 Los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) se conocen como espumas reticuladas representativas; sin embargo, debido a que el EVA tiene una tensión en estado fundido baja, la desespumación tiene lugar fácilmente, lo que impide que aumente la relación de expansión, lo cual da como resultado una densidad relativa mayor. Además, otro problema de este es que la desespumación causa una piel significativamente áspera.

20 Por tanto, se han presentado propuestas acerca de espumas reticuladas que utilizan copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas. El Documento de Patente 1 describe una espuma reticulada obtenida mediante reticulación y espumación de un copolímero basado en etileno- $\alpha$ -olefinas, utilizando un peróxido orgánico, un coagente reticulante y un agente espumante. El Documento de Patente 2 describe una espuma reticulada obtenida mediante reticulación y espumación de una composición obtenida añadiendo EVA y/o polietileno de baja densidad a un copolímero basado en etileno- $\alpha$ -olefinas. Además, se han llevado a cabo 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 basado en estireno a un copolímero basado en etileno. El Documento de Patente 3 describe una espuma reticulada obtenida mediante la adición de una proporción específica de un copolímero de bloque basado en estireno a un copolímero basado en etileno.

25 Documento de Patente 1: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2000-344924

Documento de Patente 2: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2002-302565

30 Documento de Patente 3: Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 2004-107519

Compendio de la invención

Problemas que ha de resolver la invención

35 Sin embargo, incluso si se añade un copolímero de bloque basado en estireno a un copolímero basado en etileno, es difícil producir una espuma reticulada que tenga un buen balance de varias propiedades físicas. Por ejemplo, en el caso de la espuma reticulada descrita en el Documento de Patente 3, debido a que el copolímero basado en etileno- $\alpha$ -olefina tiene una dureza baja, cuando la reticulación se lleva a cabo con una relación de expansión elevada, tienen lugar problemas tales como desespumación y deformación de la espuma reticulada. Por tanto, es difícil proporcionar una espuma entrecruzada ligera o, incluso si se obtiene una espuma reticulada ligera, las propiedades mecánicas similares de la espuma a menudo se deterioran significativamente. Por consiguiente, no se tiene constancia hasta la fecha de métodos para producir una espuma reticulada que sea ligera y que tenga propiedades mecánicas elevadas a la vez.

40 La presente invención se ha llevado a cabo en vista de las circunstancias descritas anteriormente. Un objeto de la presente invención es proporcionar una espuma reticulada que tenga un equilibrio excelente de varias propiedades físicas en cuanto a ligereza, flexibilidad, endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado, resiliencia al impacto y estabilidad de moldeo; una entresuela de zapato y una composición reticulable y espumable que proporcione la espuma reticulada y la entresuela de zapato.

Medios para resolver los problemas

45 Los inventores de la presente llevaron a cabo una investigación exhaustiva para resolver el problema mencionado anteriormente; como consecuencia, descubrieron que el problema se puede resolver añadiendo una proporción específica de un copolímero basado en compuestos vinilaromáticos que tiene una estructura específica a un

copolímero basado en etileno, y de este modo han completado la presente invención.

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

[1] Una composición reticulable y espumable que comprende:

(A) un copolímero basado en etileno;

- 5 (B) un copolímero de bloque basado en un compuesto vinilaromático hidrogenado que comprende una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero diénico conjugado que contiene enlaces insaturados; en el que los dobles enlaces en el componente (B) están parcialmente hidrogenados; y que tiene al menos un bloque polimérico que contiene principalmente una unidad de monómero vinilaromático;

(C) un peróxido orgánico y

- 10 (D) un agente espumante;

una relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B), que es de 97/3 a 50/50; y

- 15 el componente (B) que comprende un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos de la unidad de monómero vinilaromático, y un 5% en masa o más y un 55% en masa o menos de la unidad de monómero diénico conjugado donde un 45% en masa o más del componente (B) está en el bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático,

y donde el componente (B) tiene una temperatura con tan  $\delta$  máxima dentro de un intervalo de 80 °C o más y -30 °C o menos, determinada mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz).

[2] La composición reticulable y espumable de acuerdo con el apartado [1], donde el componente (A) es un copolímero basado en etileno- $\alpha$ -olefina.

- 20 [3] La composición reticulable y espumable, donde el componente (B) es un copolímero de bloque basado en estireno.

[4] La composición reticulable y espumable, donde la relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B) es de 95/5 a 70/30.

- 25 [5] La composición reticulable y espumable, donde el componente (B) comprende de un 10 a un 30% en masa de la unidad de monómero diénico conjugado.

[6] La composición reticulable y espumable, que además comprende:

(E) un coagente reticulante.

[7] La composición reticulable y espumable, donde el componente (B) es un copolímero de bloque basado en estireno hidrogenado.

- 30 [8] La composición reticulable y espumable, donde el componente (B) se obtiene mediante hidrogenación de un copolímero de bloque que comprende un bloque polimérico que contiene principalmente estireno y un bloque polimérico que contiene principalmente 1,3-butadieno.

- 35 [9] La composición reticulable y espumable, donde el contenido de enlaces vinílicos 1,2 en la unidad de monómero diénico conjugado del bloque polimérico que contiene principalmente 1,3-butadieno antes de la hidrogenación es de un 5 a un 50%.

[10] La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de los apartados [1] a [9], donde el componente (B) tiene un grupo funcional.

[11] Una espuma reticulada que se puede obtener mediante reticulación y espumación de la composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de los apartados [1] a [10].

- 40 [12] Una espuma reticulada de acuerdo con el apartado [11] que se puede obtener mediante reticulación y espumación de la composición reticulable y espumable;

donde la espuma reticulada tiene una densidad relativa en un intervalo de 0.05 o más y 0.15 o menos, y una dureza (Shore C) en un intervalo de 30 o más y 70 o menos.

[13] Una entresuela de zapato que comprende la espuma reticulada de acuerdo con cualquiera de los apartados [11] [12].

Efectos ventajosos de la invención

5 La composición reticulable y espumable de la presente invención puede proporcionar una espuma reticulada y una entresuela de zapato que tiene un balance excelente de varias propiedades físicas en cuanto a ligereza, flexibilidad, endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado, resiliencia al impacto y estabilidad de moldeo.

Modos para llevar a cabo la invención

10 Una realización para llevar a cabo la presente invención (a partir de ahora en la presente denominada simplemente "presente realización") se describirá en detalle más adelante. La presente invención se puede llevar a cabo con varias modificaciones apropiadas realizadas dentro del alcance de la invención.

La frase "contiene principalmente" utilizada en la presente realización se refiere a que un bloque contiene un 60% en masa o más de la unidad de monómero. Por ejemplo, en el caso de la expresión "un bloque polimérico que contiene principalmente A", el bloque contiene un 60% en masa o más de la unidad A (monómero).

15 La composición reticulable y espumable de la presente realización es una composición antes de la reticulación y la espumación, que comprende

(A) un copolímero basado en etileno;

(B) un copolímero que comprende una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero diénico conjugado que contiene enlaces insaturados, que se puede obtener mediante reticulación y espumación de la composición reticulable y espumable

20 (C) un peróxido orgánico y

(D) un agente espumante;

una relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B) es de 97/3 a 50/50; y

25 el componente (B) que comprende un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos de la unidad de monómero vinilaromático, un 45% en masa o más donde un 45% en masa o más del componente (B) es en el bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático, y un 55% en masa o menos de la unidad de monómero diénico conjugado

30 En la presente realización, cuando la cantidad de unidad de monómero vinilaromático contenida en el componente (B) es de un 45% en masa o más y un 80% en masa, o menos, y un 45% en masa o más del componente (B) es incluido en el bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático a espuma reticulada y entresuela de zapato resultantes pueden ser ligeras, y flexibles; a la vez que tienen un excelente endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado, resiliencia al impacto y estabilidad de moldeo.

<(A) Copolímero basado en etileno>

35 El copolímero basado en etileno (A) es un copolímero que contiene etileno como unidad estructural. El copolímero basado en etileno no está particularmente limitado y se puede utilizar un copolímero basado en etileno conocido. Los ejemplos de copolímeros basados en etileno pueden incluir polietileno (PE), que es un polímero de etileno, copolímeros de acetato de vinilo (EVA) que se pueden obtener por copolimerización de etileno y acetato de vinilo, copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas, que son copolímeros aleatorios de cristalinidad baja de etileno y  $\alpha$ -olefinas C3-C10 y copolímeros de bloque que contienen etileno y  $\alpha$ -olefinas (por ejemplo, copolímeros de multibloque compuestos por bloques aleatorios que contienen segmentos duros de polietileno cristalino y segmentos blandos de etileno-octeno).

40 Cuando se utiliza polietileno en la presente realización, el tipo del polietileno es cualquier polietileno conocido que se pueda utilizar. Algunos ejemplos de este pueden incluir polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad de ultra alto peso molecular, polietileno de baja densidad, polietileno de baja densidad lineal y polietileno de ultra baja densidad. De manera similar, cuando se utiliza una mezcla de una resina basada en polietileno y resina basada en polipropileno, se puede obtener una espuma reticulada que tenga varias buenas propiedades físicas. En este caso, los ejemplos de métodos para reticular y espumar pueden incluir, sin carácter particularmente limitante, un método tal como se describe en la publicación de patente japonesa n.º 4313637, que incluye mezclar una composición en una extrusora para preparar una lámina de resina y posteriormente reticular la composición mediante radiación con haz de electrones, seguida de espumación mediante calentamiento adicional.

50 En la presente realización, se puede utilizar un copolímero que contenga tres o más compuestos, es decir, etileno y

dos o más compuestos que no sean etileno. Algunos ejemplos de estos pueden incluir copolímeros que contengan etileno y dos  $\alpha$ -olefinas (terpolímeros) y copolímeros que se puedan obtener reticulando copolímeros que contengan etileno,  $\alpha$ -olefinas y ácidos carboxílicos insaturados (ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico) con iones metálicos tales como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{2+}$  (ionómeros).

- 5 En la presente realización, estos copolímeros basados en etileno se pueden utilizar de forma individual o en combinaciones de dos o más. Entre los anteriores, desde el punto de vista de la reactividad con un peróxido orgánico y la fabricabilidad, se prefieren los copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas que contienen etileno y  $\alpha$ -olefinas, se prefieren más los copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas que contienen etileno y  $\alpha$ -olefinas C3-C10, se prefieren aún más los copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas que contienen etileno y  $\alpha$ -olefinas C3-C6 y se prefieren incluso más los copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas que contienen etileno y propileno o 1-buteno C3 o C4.

15 Los copolímeros basados en etileno- $\alpha$ -olefinas se pueden obtener mediante procesos de polimerización conocidos. Algunos ejemplos de procesos de polimerización pueden incluir la polimerización en disolventes inertes tales como hexano, heptano, tolueno y xileno utilizando catalizadores de polimerización tales como catalizadores Ziegler-Natta y catalizadores metalocénicos.

<(B) Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos>

20 La unidad de monómero vinilaromático (I) que contiene el componente (B) no está particularmente limitada y se pueden utilizar unidades de monómero vinilaromático conocidas. Algunos ejemplos del componente (B) pueden incluir estireno, *o*-metilestireno, *p*-metilestireno, *p-tert*-butilestireno, 1,3-dimetilestireno,  $\alpha$ -metilestireno, vinilnaftaleno y vinilantraceno. Estos componentes se pueden utilizar de forma individual o en combinaciones de dos o más. Entre los anteriores, se prefiere el estireno.

25 La cantidad de unidad de monómero vinilaromático (I) contenida en el componente (B) es un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos; y un 45% en masa o más del componente (B) es incluido en al menos un segmento del bloque vinilaromático (un segmento del bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático (I)). La espuma reticulada resultante del componente puede ser particularmente ligera y flexible, a la vez que tiene excelente endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado, resiliencia al impacto y estabilidad de moldeo. La cantidad de unidad de monómero vinilaromático (I) contenida en el componente (B) es preferentemente de un 55 a un 70% en masa. En este intervalo, la composición reticulable y espumable puede ser altamente espumada durante la reticulación y la espumación, lo que da como resultado en una espuma reticulada que es particularmente excelente en cuanto a liqereza y flexibilidad entre las varias propiedades físicas.

30 La unidad de monómero diénico conjugado (II) que contiene el componente (B) está formada por una diolefina que tiene el doble enlace conjugado. La diolefina que se puede utilizar en la presente realización no está particularmente limitada y se puede utilizar una diolefina conocida. Algunos ejemplos de esta pueden incluir 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-metil-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 y mezclas de estos. Estas diolefinas se pueden utilizar de forma individual o en combinaciones de dos o más. Entre las anteriores, se prefiere el 1,3-butadieno.

40 En la presente realización, la cantidad de unidad de monómero diénico conjugado (II) componente (B) en el componente (B) es de un 5 a un 55% en masa. La cantidad de unidad de monómero vinilaromático (I) en el componente (B) es de un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos, la cantidad de unidad de monómero diénico conjugado (II) es de un 5% en masa o y un 55% en masa o más menos.

45 La cantidad de la unidad de monómero diénico conjugado (II) contenida en el componente (B) es preferentemente de un 7% en masa o más y de un 40% en masa o menos y más preferentemente de un 10% en masa o más y un 30% en masa o menos.

50 En la presente realización, el uso de la proporción definida anteriormente de la unidad de monómero diénico conjugado (II) permite que las velocidades de las reacciones de reticulación de los componentes (A) y (B) sean sustancialmente iguales. Esto reduce la reticulación no uniforme, produce celdas finas y uniformes y además consigue una reticulación y una espumación con un grado elevado de celdas cerradas, lo que da como resultado, por tanto, una espuma reticulada que tiene un endurecimiento por compresión permanente, resiliencia al impacto y resistencia al rasgado excelentes, además de tener un aspecto excelente.

Algunos ejemplos de la estructura del componente (B) incluyen un (1) copolímero de bloque de un compuesto diénico conjugado y un compuesto vinilaromático y su producto hidrogenado.

55 El peso molecular promedio numérico del componente (B) es habitualmente de 1000 o superior, preferentemente de 5000 a 5 000 000 y más preferentemente de 10 000 a 500 000, desde el punto de vista de la fabricabilidad y el

balance de propiedades físicas.

Un copolímero de bloque basado en estireno que contenga estireno como monómero vinilaromático y su producto hidrogenado son el componente (B). Concretamente, se prefieren más un copolímero de bloque compuesto por un bloque polimérico que contenga principalmente estireno y un bloque polimérico que contenga principalmente 1,3-butadieno y su producto hidrogenado. Algunos ejemplos más específicos de estos pueden incluir un copolímero de bloque que tenga la estructura estireno-butadieno-estireno y su producto hidrogenado. En este caso, la microestructura de las partes de la unidad de monómero diénico conjugado (II) (las proporciones *cis*, *trans* y vinílicas) en el copolímero de bloque antes de la hidrogenación no está particularmente limitada, sin embargo, el contenido de enlaces 1,2-vinílicos en el 1,3-butadieno utilizado como unidad de monómero diénico conjugado es preferentemente de un 5 a un 90%, más preferentemente de un 5 a un 80% y aún más preferentemente de un 5 a un 50%. Además, se prefiere que un 70% o más del contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado (II) se hidrogene mediante hidrogenación. En la composición reticulable y espumable que utilice un copolímero de bloque de este tipo, se puede inhibir la reacción de reticulación en el sitio de enlace 1,2-vinílico durante la reticulación y la espumación. Por consiguiente, la resiliencia al impacto, la resistencia al rasgado y el endurecimiento por compresión permanente de la espuma reticulada resultante se pueden mejorar adicionalmente.

El método para producir el componente (B) no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier método conocido. Algunos ejemplos de métodos pueden incluir un método en el que se lleve a cabo una polimerización aniónica viviente en un disolvente hidrocarbonado utilizando un iniciador tal como un compuesto metálico organoalcalino.

El disolvente hidrocarbonado no está particularmente limitado y se puede utilizar un disolvente conocido. Algunos ejemplos de disolventes hidrocarbonados pueden incluir hidrocarburos alifáticos tales como *n*-butano, isobutano, *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano y *n*-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclohexano, cicloheptano y metilcicloheptano e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Estos disolventes hidrocarbonados se pueden utilizar de forma individual o en combinaciones de dos o más.

El iniciador no está particularmente limitado y, por lo general, se pueden utilizar iniciadores de los que se tenga constancia de que poseen actividad de polimerización aniónica con compuestos diénicos conjugados y con compuestos aromáticos vinílicos tales como compuestos metálicos alcalinos hidrocarbonados alifáticos, compuestos metálicos alcalinos hidrocarbonados aromáticos y compuestos metálicos alcalinos amínicos orgánicos. Algunos ejemplos de metales alcalinos pueden incluir litio, sodio y potasio. Algunos ejemplos preferibles de compuestos metálicos alcalinos orgánicos pueden incluir compuestos de litio hidrocarbonados aromáticos y alifáticos C1-C20; algunos ejemplos específicos de estos compuestos de litio pueden incluir compuestos que contengan un átomo de litio por molécula y compuestos de dilitio, trilitio y tetralitio que contengan dos o más átomos de litio por molécula. Algunos ejemplos más específicos de estos pueden incluir *n*-propillitio, *n*-butillitio, *sec*-butillitio, *tert*-butillitio, *n*-pentillitio, *n*-hexillitio, bencillitio, fenillitio, tolillitio, el producto de reacción de diisopropenilbenceno y *sec*-butillitio, y el producto de reacción de divinilbenceno, *sec*-butillitio y 1,3-butadieno.

El copolímero basado en compuestos vinilaromáticos puede hidrogenarse de acuerdo con un método conocido hasta la fecha. El catalizador de la hidrogenación no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier catalizador de hidrogenación conocido hasta la fecha. Algunos ejemplos específicos de este pueden incluir:

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

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

(3) un catalizador de hidrogenación homogéneo tal como un denominado complejo organometálico, p. ej., un compuesto organometálico de Ti, Ru, Rh o Zr. También se pueden utilizar otros catalizadores de hidrogenación, por ejemplo, los que se describen en la Publicación de Patente Japonesa N.º 42-8704, las Publicaciones de Patente Japonesas N.ºs 43-6636, 63-4841, 1-37970, 1-53851 y 2-9041. Entre las anteriores, algunos ejemplos de catalizadores de hidrogenación preferidos pueden incluir un compuesto de titanoceno y/o un compuesto organometálico reductor.

Los compuestos descritos en, por ejemplo, la Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 8-109219 se pueden utilizar como el compuesto de titanoceno; algunos ejemplos específicos de este pueden incluir compuestos que contengan al menos un ligando que tenga un esqueleto ciclopentadienílico (sustituido) tal como dicloruro de bisciclopentadieniltitanio y tricloruro de monopentametilciclopentadieniltitanio, un esqueleto de indenilo o un esqueleto de fluorenilo.

Algunos ejemplos de compuestos organometálicos reductores pueden incluir compuestos metálicos organoalcalinos tales como compuestos organolitados, organomagnesianos, compuestos organoaluminados, compuestos

organoborados y compuestos organozincados.

5 Las condiciones de la reacción de hidrogenación no están particularmente limitadas, pero la hidrogenación habitualmente se lleva a cabo a una temperatura de desde 0 hasta 200 °C y, más preferentemente, desde 30 hasta 150 °C. La presión de hidrógeno en la reacción de hidrogenación no está particularmente limitada, pero es habitualmente 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 la reacción de hidrogenación es habitualmente de 3 minutos a 10 horas y preferentemente de 10 minutos a 5 horas. La reacción de hidrogenación se puede llevar a cabo utilizando un proceso por lotes, un proceso continuo o una combinación de estos.

10 El residuo de catalizador se puede eliminar, según sea necesario, de la solución del copolímero de bloque hidrogenado así obtenida y el copolímero de bloque hidrogenado se puede separar del disolvente. Algunos ejemplos de métodos para separar el disolvente pueden incluir, sin carácter limitante, un método en el que se añade un disolvente polar tal como acetona o un alcohol, que sea un disolvente débil para el copolímero hidrogenado a la mezcla de reacción hidrogenada para precipitar el polímero y recoger así el polímero; un método en el que la mezcla de reacción se vierta en agua caliente mientras se agita y el disolvente se elimine por desorción con vapor y se recoja así el polímero; y un método en el que la solución de polímero se calienta directamente para eliminar el disolvente por destilación. El copolímero de bloque hidrogenado de la presente realización puede contener estabilizantes tales como varios estabilizantes basados en fenol, estabilizantes basados en fósforo, estabilizantes basados en azufre y estabilizantes basados en aminas.

20 En la presente realización, el contenido de enlaces 1,2-, 1,3- y 3,4- y el contenido de estireno en el copolímero de bloque antes de la hidrogenación se miden utilizando un espectrofotómetro infrarrojo (fabricado por JASCO Corporation, FT/IR-230) y el contenido de enlaces vinílicos en el copolímero de bloque se determina utilizando el método Hampton.

25 En la presente realización, el peso molecular promedio numérico se puede determinar de la siguiente forma: se lleva a cabo una medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) y el peso molecular del pico en el cromatograma se determina utilizando una curva de calibración obtenida midiendo poliestirenos estándar que se pueden adquirir de distribuidores comerciales (la curva de calibración se prepara utilizando el peso molecular del pico de los poliestirenos estándar) utilizando tetrahidrofurano como disolvente.

30 El componente (B) preferentemente tiene grupos funcionales. De forma específica, el componente (B) se puede funcionalizar haciéndolo reaccionar con un compuesto que contenga grupos funcionales. El sitio en el que se introduce el grupo funcional y el número de grupos funcionales no están particularmente limitados, sin embargo, se prefiere que se modifiquen el o los extremos de la cadena polimérica, desde el punto de vista de las propiedades físicas de la espuma reticulada. Algunos ejemplos de grupos funcionales pueden incluir 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 quinolino, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo sulfuro, un grupo isocianato, un grupo isotiocianato, un grupo con silicio halogenado, un grupo silanol, un grupo alcoxisilano, un grupo con estaño halogenado, un grupo alcoxiestaño y un grupo fenilestaño. Entre estos, se prefiere al menos un grupo funcional seleccionado a partir del grupo compuesto por un grupo hidroxilo, un grupo carbonilo, un grupo anhídrido de ácido, un grupo carboxilo, un grupo epoxi, un grupo amino y un grupo silanol, desde el punto de vista del balance de propiedades físicas de la espuma reticulada.

45 El método para producir un copolímero de bloque funcionalizado no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier método conocido; algunos ejemplos de este pueden incluir un método en el que el copolímero de bloque no funcionalizado se funda mediante calentamiento (a 100 °C hasta 300 °C) y se haga reaccionar con un compuesto que contenga grupos funcionales; un método en el que la polimerización en solución se lleve a cabo utilizando un disolvente orgánico y un método en el que el copolímero de bloque no funcionalizado en suspensión densa se haga reaccionar con un compuesto que contenga grupos funcionales a 0 hasta 150 °C.

50 Algunos ejemplos de métodos para la epoxidación pueden incluir el método descrito en la Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 6-22014, donde el copolímero de bloque se puede epoxidar haciéndolo reaccionar con un agente epoxidante tal como un perácido o un hidroperóxido.

Algunos ejemplos de perácidos pueden incluir ácido perfórmico, ácido peracético, ácido perbenzoico y ácido trifluoroperacético. Entre estos, se prefiere el ácido peracético porque se produce en masa a escala industrial y, por tanto, se encuentra disponible a bajo coste y también es muy estable.

55 Algunos ejemplos de hidroperóxidos pueden incluir, sin carácter particularmente limitante, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de *tert*-butilo y peróxido de cumeno.

En la reacción de epoxidación, se puede utilizar un catalizador según sea necesario. Por ejemplo, cuando se utiliza

un perácido, se puede utilizar un álcali tal como carbonato sódico o un ácido tal como ácido sulfúrico como catalizador. Cuando se utiliza un hidroperóxido, se pueden obtener efectos catalíticos utilizando una mezcla de ácido tungstico y sosa cáustica junto con peróxido de hidrógeno o utilizando un ácido orgánico junto con peróxido de hidrógeno o utilizando hexacarbonilo de molibdeno junto con hidroperóxido de *tert*-butilo.

- 5 La reacción de epoxidación se puede llevar a cabo ajustando las condiciones de reacción tal como con o sin disolvente y la temperatura de reacción conforme al reactor utilizado y a las propiedades físicas de las materias primas. Por ejemplo, la temperatura de reacción se puede seleccionar conforme a la reactividad del agente epoxidante utilizado. Cuando se utiliza ácido peracético, que es un agente epoxidante preferido, la temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 70 °C. Cuando la temperatura de reacción se encuentra dentro de este intervalo, la velocidad de reacción se puede aumentar a la vez que se inhibe la reacción de descomposición del ácido peracético.

Algunos ejemplos de métodos para la funcionalización con un grupo anhídrido de ácido pueden incluir el método descrito en la Patente Japonesa abierta a inspección pública N.º 62-79211, por el cual el copolímero de bloque se puede modificar mediante injerto con un ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o su derivado, por ejemplo, su anhídrido, éster, amida o imida. Algunos ejemplos específicos de ácidos carboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados o sus derivados pueden incluir anhídrido maleico, imida del anhídrido maleico, ácido acrílico o sus ésteres, ácido metacrílico o sus ésteres y ácido endo-*cis*-biciclo[2.2.1]-5-hepten-2,3-dicarboxílico o su anhídrido. La cantidad del ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturado o su derivado que se ha de añadir injerto; no está limitada particularmente, pero es habitualmente de 0.01 a 20 partes en masa y preferentemente de 0.1 a 10 partes en masa, basada en 100 partes en masa de polímero hidrogenado. La temperatura de reacción en la modificación mediante injerto; no está limitada particularmente, pero es preferentemente desde 100 hasta 300 °C y, más preferentemente, desde 120 hasta 280 °C.

En la presente realización, la relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B) es de 97/3 a 50/50 y es preferentemente de 96/4 a 60/40 y, más preferentemente, de 95/5 a 70/30. El uso de los componentes (A) y (B) en esta relación da como resultado una espuma reticulada que tiene un balance excelente de propiedades físicas en cuanto a dureza, reactividad de reticulación, estabilidad de espumación, ligereza, resiliencia al impacto, endurecimiento por compresión permanente y resistencia al rasgado.

El componente (B) tiene una temperatura con tan  $\delta$  máxima dentro una región de temperatura baja, determinada mediante medición de viscoelasticidad dinámica (frecuencia de medición: 1 Hz), y tiene una temperatura con tan  $\beta$  máxima dentro del intervalo de -80 °C o superior y -30 °C o inferior. Esto además mejora la resiliencia al impacto de la espuma reticulada resultante. Un ejemplo de un método para ajustar la viscoelasticidad dinámica dentro de una región de temperatura baja es proporcionar una estructura polimérica que contenga un segmento de bloque de la unidad de monómero aromático (I) y un segmento de bloque de la unidad de monómero diénico conjugado (II). Por ejemplo, cuando el componente (B) está compuesto por un segmento de bloque que contiene un 90% o más de un bloque de estireno y un bloque de butadieno, en lugar de estar compuesto por un bloque copolimérico aleatorio que contenga estireno y butadieno, se puede ajustar la temperatura con tan  $\delta$  máxima (frecuencia de medición: 1 Hz) a la región de temperatura baja de -70 °C o superior y -40 °C o inferior, lo que mejora adicionalmente de este modo la resiliencia al impacto de la espuma reticulada.

#### <(C) Peróxido orgánico>

En la presente realización, el componente (C) se utiliza como agente reticulante. El peróxido orgánico (C) no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier peróxido orgánico conocido. Algunos ejemplos específicos de peróxidos orgánicos 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)hexin-3,1,3-bis(*t*-butilperoxiisopropil)benzeno, 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, peroxiisopropilcarbonato de *t*-butilo, peróxido de diacetilo, peróxido de lauroilo y peróxido de *t*-butilcumilo. Estos peróxidos orgánicos se pueden utilizar de forma individual o como una mezcla de dos o más. Entre los anteriores, se prefieren el peróxido de dicumilo, peróxido de di-*t*-butilo y 2,5-dimetil-2,5-di-(*t*-butilperoxi)hexano desde el punto de vista de la reactividad.

La cantidad del componente (C) es preferentemente de 0.01 a 10 partes en masa, más preferentemente de 0.05 a 7 partes en masa y aún más preferentemente de 1.0 a 5 partes en masa, basada en 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y (B). Dentro de este intervalo, la espuma reticulada resultante puede mostrar un balance mejorado adicionalmente de varias propiedades físicas tales como densidad relativa, resistencia mecánica y resistencia al rasgado.

#### <(D) Agente espumante>

El componente (D) no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier agente espumante conocido. Algunos ejemplos específicos de agentes espumantes pueden incluir agentes espumantes orgánicos que se puedan descomponer térmicamente tales como azodicarbonamida (ADCA), *N,N'*-dinitrosopentametilentetramina, 4,4'-



oxibis(bencenosulfonilhidrazida), difenilsulfona-3,3-disulfonilhidrazida, *p*-toluensulfonilsemicarbazida y trihidrazinotriazina; y agentes espumantes inorgánicos que se puedan descomponer térmicamente tales como hidrogenocarbonato sódico, carbonato sódico, hidrogenocarbonato amónico y carbonato amónico. Entre estos, se prefieren la azodicarbonamida (ADCA) y el hidrogenocarbonato sódico desde el punto de vista de su coste y reactividad.

La cantidad del componente (D) no está particularmente limitada, pero es preferentemente de 1 a 30 partes en masa basada en 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y (B). La cantidad del componente (D) es más preferentemente de 3 a 20 partes en masa y aún más preferentemente de 5 a 15 partes en masa basada en 100 partes en masa de la cantidad total de los componentes (A) y (B). Cuando la proporción del componente (D) es como se ha definido anteriormente, se puede obtener una espuma reticulada con una relación de expansión elevada y un grado de celdas cerradas elevado.

La composición reticulable y espumable de la presente realización puede contener, según sea necesario, un compuesto metálico orgánico que contenga un metal seleccionado de los metales en los grupos 2 a 12 de la tabla periódica. De forma específica, se prefieren diacrilato de zinc (ZDA) y dimetilacrilato de zinc (ZDMA). La adición de estos compuestos metálicos orgánicos aumenta el contenido de gel en la espuma reticulada resultante, lo que permite que las celdas de la espuma sean más finas y más uniformes.

<(E) Coagentes reticulantes>

La composición reticulable y espumable de la presente realización contiene preferentemente el componente (E), según sea necesario. El uso del componente (E) puede acelerar adicionalmente las velocidades de las reacciones de reticulación y, por tanto, se prefiere desde el punto de vista de la productividad. El componente (E) no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier coagente reticulante conocido. Algunos ejemplos de coagentes reticulantes pueden incluir coagentes reticulantes peroxi tales como azufre, *p*-quinonadioxima, *p,p'*-dibenzoilquinonadioxima, *N*-metil-*N*-4-dinitrosoanilina, nitrosobenceno, difenilguanidina y trimetilolpropano-*N,N'*-*m*-fenilendimaleimida; divinilbenceno, cianurato de trialilo (TAC) e isocianurato de trialilo (TAIC); monómeros de metacrilato polifuncionales tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y metacrilato alílico; y monómeros vinílicos polifuncionales tales como butirato de vinilo y estearato de vinilo. Entre los anteriores, se prefieren el cianurato de trialilo (TAC) y el isocianurato de trialilo (TAIC) desde el punto de vista de su eficacia de adición y coste.

En la presente realización, la cantidad del componente (E) no está particularmente limitada, pero la relación en masa del componente (E) respecto a la cantidad del componente (C) añadida ((E)/(C)) es preferentemente de 1/30 a 5/1, más preferentemente de 1/20 a 3/1 y aún más preferentemente de 1/15 a 2/1. Cuando se utilizan los componentes (C) y (E) en la relación definida anteriormente, se puede controlar de forma apropiada el balance entre la reticulación y la espumación, lo que proporciona así una espuma reticulada que tiene un balance adicionalmente mejorado de propiedades físicas en cuanto a ligereza, resistencia mecánica, resiliencia al impacto y endurecimiento por compresión permanente.

La composición reticulable y espumable de la presente realización puede contener, según sea necesario, varios aditivos tales como rellenos, estabilizantes térmicos, estabilizantes contra la degradación a la intemperie, retardantes de llama, absorbentes de ácido clorhídrico y pigmentos, dentro de un intervalo que no altere el propósito de la presente realización.

Los tipos de los aditivos no están particularmente limitados y se pueden utilizar cualesquiera aditivos conocidos.

Algunos ejemplos de rellenos pueden incluir arcilla, óxido de titanio, óxido de silicio, óxido de zinc, talco y carbonato cálcico.

Algunos ejemplos de estabilizantes térmicos pueden incluir estabilizantes térmicos basados en fósforo tales como Irgafos 168, estabilizantes térmicos basados en lactonas tales como HP-136 y estabilizantes térmicos basados en azufre.

Algunos ejemplos de estabilizantes contra la degradación a la intemperie pueden incluir estabilizantes contra la degradación a la intemperie basados en fenoles impedidos, estabilizantes contra la degradación a la intemperie basados en fosfitos y estabilizantes contra la degradación a la intemperie basados en tioéteres.

Algunos ejemplos de retardantes de llama pueden incluir retardantes de llama basados en fósforo rojo, retardantes de llama basados en halógenos, retardantes de llama basados en organofosfatos y retardantes de llama inorgánicos.

Algunos ejemplos de absorbentes de ácido clorhídrico pueden incluir estearato cálcico.

Algunos ejemplos de pigmentos pueden incluir pigmentos basados en azocompuestos, pigmentos basados en

ftalocianinas, pigmentos basados en óxidos tales como óxido de titanio, pigmentos basados en cromatos y molibdatos y pigmentos inorgánicos tales como compuestos de sulfuro de selenio, compuestos de ferrocianuro y negro de carbón.

(Preparación de una composición reticulable y espumable)

- 5 La composición reticulable y espumable de la presente realización se puede preparar mediante mezclado en estado fundido de proporciones específicas de (A) un copolímero basado en etileno, (B) un copolímero basado en compuestos vinilaromáticos, (C) un peróxido orgánico y (D) un agente espumante en una amasadora a una temperatura a la que los componentes (C) y (D) no se descompongan.

10 El método para el mezclado en estado fundido no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier método conocido. El mezclado en estado fundido se puede llevar a cabo utilizando, por ejemplo, una extrusora tal como una extrusora de un tornillo, una extrusora de dos tornillos y una extrusora multitornillo, una mezcladora Henschel, una mezcladora Banbury, un molino de rodillos o una amasadora. Otros métodos que se pueden utilizar pueden incluir un método en el que los componentes individuales se mezclen disolviéndolos o dispersándolos y posteriormente se elimine el disolvente. En la presente realización, el mezclado en estado fundido se lleva a cabo preferentemente utilizando una extrusora, desde el punto de vista de la productividad y el rendimiento de amasado. El método de mezclado no está particularmente limitado, por ejemplo, se pueden premezclar los componentes que no sean (C) y (D) y se pueden añadir y mezclar posteriormente los componentes (C) y (D) con los demás componentes.

15 La forma de la composición reticulable y espumable de la presente realización no está particularmente limitada; la composición se puede moldear en cualquier forma deseada. Algunos ejemplos de formas de la composición pueden incluir pelets, láminas (algunas veces también denominadas películas), hebras y virutas. Por ejemplo, los componentes individuales se pueden mezclar en un peletizador o similar para formar pelets, según sea necesario.

20 El método para moldear la composición reticulable y espumable de la presente realización en forma de lámina no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier método conocido. Algunos ejemplos de métodos pueden incluir un método en el que los pelets de la composición reticulable y espumable de la presente realización se preparen utilizando una máquina extrusora o calandradora; un método en el que los componentes individuales de la composición reticulable y espumable de la presente realización se amasen en una mezcladora Brabender y o similares a continuación se moldeen en forma de lámina utilizando rodillos de calandradora; un método en el que a la composición reticulable y espumable de la presente realización se le dé forma de lámina utilizando una máquina moldeadora de tipo prensa y un método en el que los componentes individuales se amasen utilizando una extrusora y posteriormente la mezcla se extruya a través de un molde en forma de T o un molde en forma de anillo para moldearla en forma de lámina. De esta manera, se puede preparar una lámina espumable no reticulada y no espumada.

(Preparación de una espuma reticulada)

35 Se puede producir una espuma reticulada mediante reticulación y espumación de la composición reticulable y espumable de la presente realización. En la espuma reticulada de la presente realización, se puede inhibir eficazmente la desespumación o la reticulación no uniforme en las reacciones de reticulación. Además, la espuma reticulada de la presente realización se puede espumar con una relación de expansión elevada, la cual hasta la fecha ha sido difícil de lograr. Esto da como resultado una espuma reticulada que tiene un balance excelente de varias propiedades físicas, al menos en cuanto a ligereza, flexibilidad, endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado, resiliencia al impacto y estabilidad de moldeo.

40 Además, en la presente realización, la cantidad de unidad de monómero vinilaromático (I) en el componente (B) y similares se controla in, lo que mejora así adicionalmente propiedades físicas particulares tales como densidad relativa, dureza y resiliencia al impacto, a la vez que se mantiene un buen balance de las varias propiedades físicas descritas anteriormente.

45 Cuando, en la composición reticulable y espumable descrita anteriormente, el componente (B) contiene un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos de 12 unidad de monómero vinilaromático (I) y un 45% en masa o más del componente (B) es un bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático (I), una espuma reticulada que se puede obtener a partir de esta composición reticulable y espumable puede tener una densidad relativa en el intervalo de 0.05 o más y 0.15 o menos. Además, la espuma reticulada puede tener una dureza preferida (Shore C) en el intervalo de 30 o más y 70 o menos. Además, la espuma reticulada puede tener una resiliencia al impacto preferida en el intervalo de un 30% o más y un 80% o menos.

50 Por lo general, el hecho de aumentar la relación de expansión (es decir, reducir la densidad relativa) tiende a provocar que las propiedades y similares mecánicas se deterioren; sin embargo, la espuma reticulable que se puede obtener en la presente realización puede mantener unas buenas propiedades mecánicas incluso cuando muestre una densidad relativa considerablemente baja tal como se ha descrito anteriormente.

El método para la reticulación no está particularmente limitado y se puede utilizar cualquier método conocido. Por ejemplo, además de un método de reticulación química que utilice un peróxido orgánico, se puede combinar un método de reticulación mediante radiación con haz de energía tal como radiación o haz de electrones, con la reticulación química. Sin embargo, desde el punto de vista de la conveniencia y la productividad, se prefiere una reticulación química que utilice un peróxido orgánico.

La composición reticulable y espumable de la presente realización se puede reticular y espumar mediante moldeo a presión o moldeo por inyección. Por ejemplo, la espuma reticulada de la presente realización se puede reticular y espumar mediante moldeo por inyección en una forma deseada utilizando la composición reticulable y espumable en forma peletizada.

El siguiente es un ejemplo del caso de espumación de la lámina espumable que se puede obtener mediante moldeo de la composición reticulable y espumable de la presente realización en forma de lámina. La lámina espumable se corta con dimensiones de 1.0 a 1.2 veces mayores que las dimensiones del volumen del molde y a continuación se inserta en el molde que se mantiene a una temperatura de 120 a 200 °C. Con una presión de sujeción del molde de 30 a 300 kgf/cm<sup>2</sup> y un tiempo de retención en el molde de 10 a 90 minutos, se presuriza y funde la lámina espumable, lo que provoca las reacciones de reticulación y la descomposición del agente espumante; posteriormente, el molde se abre para provocar la espumación de la composición, con lo que se prepara así una espuma reticulada primaria.

La forma del molde para reticulación y espumación en la preparación de la espuma reticulada primaria no está particularmente limitada; por ejemplo, se puede utilizar un molde que esté configurado para que proporcione una lámina. El molde para reticulación y espumación preferentemente tiene una estructura completamente hermética, de modo que se evite la fuga de los gases emitidos durante la fusión de la resina o la descomposición del agente espumante. El armazón del molde es preferentemente un armazón del molde que tiene un ahusamiento en su superficie interna, desde el punto de vista de la capacidad de separación del molde de la resina.

En la presente realización, a la espuma reticulada primaria se le puede proporcionar, según sea necesario, una forma deseada mediante moldeo por compresión. Las condiciones de moldeo por compresión no están particularmente limitadas; sin embargo, desde el punto de vista de las velocidades de reacción del agente de reticulación y el agente espumante, se prefiere que la temperatura del molde esté en el intervalo de 120 a 200 °C, la presión de sujeción del molde esté en el intervalo de 30 a 300 kgf/cm<sup>2</sup>, el tiempo de compresión esté en el intervalo de 5 a 60 minutos y la relación de compresión esté en el intervalo de 1.1 a 3.0.

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

La espuma reticulada de la presente realización se puede utilizar en forma de láminas (en ocasiones también denominadas películas), artículos moldeados por inyección, artículos moldeados por soplado, artículos moldeados por presión, artículos moldeados al vacío y artículos moldeados por extrusión de varias formas. En particular, la espuma reticulada de la presente realización, la cual sirve como un material que es ligero y flexible, y tiene un endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado y resiliencia al impacto excelentes, así como una procesabilidad y estabilidad de moldeo excelentes, puede encontrar una amplia gama de aplicaciones tales como materiales relacionados con la automoción, materiales relacionados con la construcción, varios materiales de empaquetado y artículos básicos. Entre estas aplicaciones, la espuma reticulada se puede utilizar de forma adecuada como una entresuela que se inserta entre una suela y una plantilla para conferir varias funciones a un zapato.

#### **Ejemplos**

La presente realización se describirá en detalle a continuación, haciendo referencia a los ejemplos, sin embargo la presente realización no se limita a estos ejemplos. En los ejemplos y ejemplos comparativos, se prepararon espumas reticuladas de acuerdo con los métodos descritos a continuación y se evaluaron sus propiedades físicas. Las propiedades físicas de cada espuma reticulada se midieron de la siguiente forma.

##### **(1) Estabilidad de las espumas**

Se evaluaron visualmente los cambios en la forma inmediatamente después y 10 minutos después de la preparación de cada espuma reticulada primaria de la siguiente forma:

Las espumas reticuladas primarias que no mostraron cambios en su forma de la espuma se evaluaron como "A".

Las espumas reticuladas primarias que mostraron una ligera contracción o expansión en su forma de la espuma se

evaluaron como "B".

Las espumas reticuladas primarias que mostraron una deformación significativa en su forma de la espuma se evaluaron como "C".

(2) Densidad relativa

5 Cada espuma reticulada de segundo orden se perforó para conformar una pieza de prueba en forma de disco que tuviese un diámetro de 1.4 cm y un grosor de 1 cm, y se midió su densidad relativa utilizando un densímetro electrónico (MD-200S, fabricado por Alfa Mirage Co., Ltd.).

(3) Dureza

10 La dureza (Shore C) de cada espuma reticulada de segundo orden se midió utilizando un durómetro Asker C (CL-150 Shore C, fabricado por Kobunshi Keiki, Co. Ltd.), y se leyeron valores de tres segundos. A continuación, se tomó como la dureza un valor medio de cinco puntos (media aritmética).

(4) Endurecimiento por compresión permanente

15 Cada espuma reticulada de segundo orden se perforó para conformar una pieza de prueba en forma de disco que tuviese un diámetro de 2.6 cm; la pieza de prueba se comprimió hasta un 50% de su espesor y se mantuvo a 50 °C durante 6 horas; posteriormente se liberó la presión y se midió el espesor después de 1 hora para evaluar la magnitud de la deformación residual.

(5) Resistencia al rasgado

20 Cada espuma reticulada de segundo orden se convirtió en una pieza de prueba de 2 cm x 10 cm x 1 cm (espesor) y a la pieza de prueba se le proporcionó un corte de 2 cm en el centro; a continuación, la pieza de prueba se colocó entre cuñas con una distancia de aproximadamente 4 cm y la medición se llevó a cabo a 100 mm/min, utilizando una máquina de prueba universal de tracción y compresión (TG-5kN, fabricada por NMB Minebea).

(6) Resiliencia al impacto

25 La resiliencia al impacto de cada espuma reticulada de segundo orden se midió de acuerdo con el estándar JIS K6255: se dejó caer una esfera de hierro de 15 g desde una altura de 40 cm (= L<sub>0</sub>) y se midió la altura de rebote de la esfera de hierro (= L) a 23 °C, la resiliencia al impacto se determinó utilizando la siguiente ecuación:

$$\text{Resiliencia al impacto (\%)} = L / L_0 \times 100$$

El copolímero basado en etileno (A), los copolímeros basados en compuestos vinilaromáticos (B), el peróxido orgánico (C), el agente espumante (D) y el coagente de reticulación (E) utilizados en los ejemplos y ejemplos comparativos fueron de la siguiente forma.

30 <Copolímero basado en etileno (A)>

Un copolímero de etileno-1-buteno (fabricado por Mitsui Chemicals, Inc., nombre comercial "TAFMER DF910")

<Copolímeros basados en compuestos vinilaromáticos (B)>

(B1) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenado

35 Contenido de estireno: 20% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 20% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 20% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 20%, peso molecular promedio ponderal P<sub>m</sub> = 60 000, distribución de pesos moleculares P<sub>m</sub>/P<sub>n</sub> = 1.05.

(B2) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenado

40 Contenido de estireno: 20% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 20% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 20% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 40%, peso molecular promedio ponderal P<sub>m</sub> = 60 000, distribución de pesos moleculares P<sub>m</sub>/P<sub>n</sub> = 1.05.

(B3) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno

45 Contenido de estireno: 20% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 20% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 80% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico

conjugado: 20%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 60\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

(B4) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno completamente hidrogenado

5 Contenido de estireno: 20% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 20% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 0% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 20%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 60\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

(B5) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno modificado con DMI (1,3-dimetil-2-imidazolidinona) parcialmente hidrogenado

10 Conenido de estireno: 20% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 20% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 20% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 20%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 60\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ , proporción de modificación: 85%.

(B6) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenado

15 Contenido de estireno: 65% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 65% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 10% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 35%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 50\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

(B7) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno parcialmente hidrogenado

20 Contenido de estireno: 65% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 65% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 20% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 35%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 50\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

(B8) Un copolímero de tribloque de esitreno-butadieno-estireno completamente hidrogenado (fuera del alcance de la invención).

25 Contenido de estireno: 65% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 65% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 0% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 35%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 50\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

(B9) Un copolímero de tribloque de estireno-butadieno-estireno modificado con DMI parcialmente hidrogenado

30 Contenido de estireno: 65% en masa, contenido de bloque de poliestireno: 65% en masa, contenido residual de 1,3-butadieno no hidrogenado: 20% en masa, contenido de enlaces 1,2-vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado de SBS antes de la hidrogenación: 35%, peso molecular promedio ponderal  $P_m = 50\ 000$ , distribución de pesos moleculares  $P_m/P_n = 1.05$ .

35 Los contenidos de bloques de poliestireno en los copolímeros de bloque hidrogenados mostrados anteriormente se midieron utilizando los copolímeros de bloque no hidrogenados de acuerdo con el método de descomposición oxidativa con tetróxido de osmio descrito en I. M. Kolthoff, *et al.*, *J. Polym. Sci.* 1429 (1946). Los copolímeros se degradaron utilizando 0.1 g de ácido ósmico/125 mL de solución de butanol terciario.

40 Los contenidos de enlaces 1,2-vinílicos se midieron utilizando los copolímeros de bloque no hidrogenados, utilizando un espectrofotómetro infrarrojo (fabricado por Jasco Corporation, FT/IR-230). Los contenidos de enlaces vinílicos en los copolímeros de bloque se determinaron utilizando el método Hampton.

45 Los pesos moleculares promedio ponderales ( $P_m$ ) y los pesos moleculares promedio numéricos ( $P_n$ ) se determinaron cada uno de la siguiente manera: se llevó a cabo una medición por cromatografía de permeación en gel (GPC) y se determinó el peso molecular del pico en el cromatograma utilizando una curva de calibración obtenida mediante la medición de poliestirenos estándar que se pueden adquirir de distribuidores comerciales (la curva de calibración se preparó utilizando el peso molecular de pico de los poliestirenos estándar) utilizando tetrahidrofurano como disolvente. Las distribuciones de pesos moleculares ( $P_m/P_n$ ) se determinaron basándose en los pesos moleculares promedio ponderales ( $P_m$ ) y los pesos moleculares promedio numéricos ( $P_n$ ). En la presente realización, los contenidos de enlaces 1,2-, 1,3- y 3,4-, y los contenidos de estireno en los copolímeros de bloque antes de la hidrogenación se midieron utilizando un espectrofotómetro infrarrojo (fabricado por JASCO Corporation, FT/IR-230) y los contenidos de enlaces vinílicos en los copolímeros de bloque se determinaron utilizando el método Hampton. Los contenidos residuales de 1,3-butadieno no hidrogenado se determinaron midiendo los contenidos de

50

1,3-butadieno en las muestras antes y después de la hidrogenación utilizando un espectrofotómetro infrarrojo.

(C) Peróxido orgánico

Se utilizó peróxido de dicumilo (fabricado por NOF Corporation).

(D) Agente espumante

5 Se utilizó azodicarbonamida (fabricada por Eiwa Chemical Ind., Co., Ltd.).

(E) Coagente reticulante

Se utilizó cianurato de trialilo (fabricado por Azko Nobel N. V.)

[Ejemplo 1]

10 Se amasaron en estado fundido 80 partes en masa del copolímero basado en etileno (A), 20 partes en masa del copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1), 0.8 partes en masa del peróxido orgánico (C), 13 partes en masa del agente espumante (D) y 0.4 partes en masa del coagente reticulante (E) en un molino de rodillos a 120 °C y posteriormente la mezcla se reticuló y se espumó utilizando un molde a presión a 160 °C y 100 kgf/cm<sup>2</sup>, lo que produjo así una espuma reticulada primaria.

15 Esta espuma reticulada primaria se moldeó por compresión para proporcionar una densidad relativa de 0.3, lo que produjo así una espuma reticulada de segundo orden. Las propiedades físicas de la espuma reticulada de segundo orden se midieron posteriormente de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 2]

20 Una espuma reticulada de segundo orden se preparó como en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizaron 60 partes en masa del copolímero basado en etileno (A), 40 partes en masa del copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1), 0.8 partes en masa del peróxido orgánico (C), 13 partes en masa del agente espumante (D) y 0.4 partes en masa del coagente reticulante (E) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo 3]

25 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1) por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B2) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo 4]

Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1) se reemplazó por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B5) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

30 [Ejemplo 5]

35 Se amasaron en estado fundido 90 partes en masa del copolímero basado en etileno (A), 10 partes en masa del copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6), 0.8 partes en masa del peróxido orgánico (C), 13 partes en masa del agente espumante (D) y 0.4 partes en masa del coagente reticulante (E) en un molino de rodillos a 120 °C y posteriormente la mezcla se reticuló y espumó utilizando un molde de prensa a 160 °C y 100 kgf/cm<sup>2</sup>, lo que produjo así una espuma reticulada primaria.

Esta espuma reticulada primaria se moldeó por compresión para proporcionar una densidad relativa de 0.1, lo que produjo así una espuma reticulada de segundo orden. Las propiedades físicas de la espuma reticulada de segundo orden se midieron posteriormente de acuerdo con los métodos descritos anteriormente.

[Ejemplo 6]

40 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 5, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6) por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B7) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo 7]

45 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 5, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6) por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos

(B9) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo comparativo 1]

Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que no se utilizó ningún copolímero basado en compuestos vinilaromáticos y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

5 [Ejemplo comparativo 2]

Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1) por el copolímero vinilaromático (B3) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo comparativo 3]

10 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1) por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B4) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo comparativo 4]

15 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 1, excepto por que se utilizaron 40 partes en masa del copolímero basado en etileno (A), 60 partes en masa del copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1), 0.8 partes en masa del peróxido orgánico (C), 13 partes en masa del agente espumante (D) y 0.4 partes en masa del coagente reticulante (E) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo comparativo 5]

20 Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 5, excepto por que no se utilizó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6), y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

[Ejemplo comparativo 6]

Se preparó una espuma reticulada de segundo orden como en el Ejemplo 5, excepto por que se reemplazó el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6) por el copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B8) y se midieron las propiedades físicas de la espuma.

25 La Tabla 1 muestra los resultados obtenidos en los Ejemplos 1 a 4 y en los Ejemplos comparativos 1 a 4, y la Tabla 2 muestra los resultados obtenidos en los Ejemplos 5 a 7 y en los Ejemplos comparativos 5 y 6.

[Tabla 1]

|  | Ejemplo 1 | Ejemplo 2 | Ejemplo 3 | Ejemplo 4 | Ejemplo comparativo 1 | Ejemplo comparativo 2 | Ejemplo comparativo 3 | Ejemplo comparativo 4 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| Copolímero basado en etileno (A)   | 80        | 60        | 80        | 80        | 80                    | 80                    | 80                    | 40                    |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B1)   | 20        | 40        |           |           |                       |                       |                       | 60                    |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B2)   |           |           | 20        |           |                       |                       |                       |                       |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B3)   |           |           |           |           |                       | 20                    |                       |                       |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B4)   |           |           |           |           |                       |                       | 20                    |                       |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B5)   |           |           |           | 20        |                       |                       |                       |                       |
| Peróxido orgánico (C)  | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8                   | 0.8                   | 0.8                   | 0.8                   |
| Agente espumante (D)   | 13        | 13        | 13        | 13        | 13                    | 13                    | 13                    | 13                    |
| Coagente reticulante (E)   | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4                   | 0.4                   | 0.4                   | 0.4                   |
| Estabilidad de la espuma   | A         | A         | A         | A         | B                     | C                     | C                     | C                     |
| Densidad relativa  | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3       | 0.3                   | 0.3                   | 0.3                   | 0.3                   |
| Dureza (Shore C)   | 46        | 44        | 46        | 45        | 50                    | 46                    | 46                    | 43                    |
| Endurecimiento por compresión permanente (%)   | 25        | 25        | 26        | 25        | 30                    | 27                    | 28                    | 26                    |
| Resistencia al rasgado (kgf/cm <sup>2</sup> )  | 3.3       | 3.2       | 3.2       | 3.5       | 2.7                   | 2.8                   | 2.8                   | 2.8                   |
| Resiliencia de rebote (%)  | 66        | 68        | 64        | 67        | 60                    | 63                    | 62                    | 63                    |
| B1 Tipo SBS (10% en masa - 80% en masa – 10% en masa) % en masa residual de Bd 20, 1,2 vin 20%<br>B2 Tipo SBS (10% en masa - 80% en masa – 10% en masa) % en masa residual de Bd 20, 1,2 vin 40%<br>B3 Tipo SBS (10% en masa - 80% en masa – 10% en masa) % en masa residual de Bd 80, 1,2 vin 20%<br>B4 Tipo SBS (10% en masa - 80% en masa – 10% en masa) % en masa residual de Bd 0, 1,2 vin 20%<br>B5 Tipo SBS MODIFICADO CON DMI (10% en masa - 80% en masa – 10% en masa) % en masa residual de Bd 20, 1,2 vin 20% |           |           |           |           |                       |                       |                       |                       |



[Tabla 2]

|  | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 | Ejemplo 7 | Ejemplo comparativo 5 | Ejemplo comparativo 6 |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------------------|-----------------------|
| Copolímero basado en etileno (A)   | 90        | 90        | 90        | 90                    | 90                    |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B6)   | 10        |           |           |                       |                       |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B7)   |           | 10        |           |                       |                       |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B8)   |           |           |           |                       | 10                    |
| Copolímero basado en compuestos vinilaromáticos (B9)   |           |           | 10        |                       |                       |
| Peróxido orgánico (C)  | 0.8       | 0.8       | 0.8       | 0.8                   | 0.8                   |
| Agente espumante (D)   | 13        | 13        | 13        | 13                    | 13                    |
| Coagente reticulante (E)   | 0.4       | 0.4       | 0.4       | 0.4                   | 0.4                   |
| Estabilidad de la espuma   | A         | A         | A         | C                     | B                     |
| Densidad relativa  | 0.1       | 0.1       | 0.1       | 0.1                   | 0.1                   |
| Dureza (Shore C)   | 55        | 54        | 55        | 49                    | 53                    |
| Endurecimiento por compresión permanente (%)   | 25        | 26        | 25        | 34                    | 32                    |
| Resistencia al rasgado (kgf/cm <sup>2</sup> )  | 1.5       | 1.4       | 1.8       | 1.2                   | 1.4                   |
| Resiliencia de rebote  | 66        | 65        | 65        | 53                    | 56                    |
| B6 Tipo SBS (32.5% en masa - 35% en masa – 32.5% en masa) % en masa residual de Bd 10, 1,2 vin 35%<br>B7 Tipo SBS (32.5% en masa - 35% en masa – 32.5% en masa) % en masa residual de Bd 20, 1,2 vin 35%<br>B8 Tipo SBS (32.5% en masa - 35% en masa – 32.5% en masa) % en masa residual de Bd 0, 1,2 vin 35%<br>B9 Tipo SBS MODIFICADO CON DMI (32.5% en masa - 35% en masa – 32.5% en masa) % en masa residual de Bd 20, 1,2 vin 35%, proporción de modificación 85% |           |           |           |                       |                       |

- 5 Las espumas reticuladas de los Ejemplos 1 a 4 y de los Ejemplos comparativos 1 a 4 tenían todas una densidad relativa de 0.3. Cada una de las espumas reticuladas de los Ejemplos 1 a 4 tenía una estabilidad de la espuma de "A", un endurecimiento por compresión permanente de un 25 a un 26%, una resistencia al rasgado de 3.2 a 3.5 kgf/cm<sup>2</sup> y una resiliencia de rebote de un 64 a un 68%. Por otro lado, todas las espumas reticuladas de los Ejemplos comparativos 1 a 4 tenían una estabilidad de la espuma de "B" o "C", un endurecimiento por compresión permanente de un 26 a un 30%, una resistencia al rasgado de 2.7 a 2.8 kgf/cm<sup>2</sup> y una resiliencia de rebote de un 60 a un 63%, es decir, los resultados fueron inferiores a los obtenidos en los ejemplos.
- 10 Las espumas reticuladas de los Ejemplos 5 a 7 y de los Ejemplos comparativos 5 y 6 tenían todas una densidad relativa de 0.1. Cada una de las espumas reticuladas de los Ejemplos 5 a 7 tenía una estabilidad de la espuma de "A", un endurecimiento por compresión permanente de un 25 a un 26%, una resistencia al rasgado de 1.4 a 1.8 kgf/cm<sup>2</sup> y una resiliencia de rebote de un 65 a un 66%. Por otro lado, todas las espumas reticuladas de los Ejemplos comparativos 5 y 6 tenían una estabilidad de la espuma de "B" o "C", un endurecimiento por compresión permanente de un 32 a un 34%, una resistencia al rasgado de 1.2 a 1.4 kgf/cm<sup>2</sup> y una resiliencia de rebote de un 53 a un 56%, es decir, los resultados fueron inferiores a los obtenidos en los ejemplos.
- 15 Los resultados anteriores confirmaron que la composición reticulable y espumable de cada uno de los ejemplos puede proporcionar una espuma reticulada que tenga un buen balance y sea excelente al menos en cuanto a estabilidad de moldeo, ligereza, flexibilidad, endurecimiento por compresión permanente, resistencia al rasgado y
- 20 resiliencia al impacto.

La presente aplicación se basa en las solicitudes de patentes japonesas (solicitudes de patentes japonesas n.<sup>os</sup> 2008-325652 y 2008-325655) presentadas a la Oficina Japonesa de Patentes el 22 diciembre de 2008.

Aplicabilidad industrial

- 5 La composición espumable y reticulable de la presente invención y las espumas reticuladas obtenidas a partir de ella se pueden utilizar de forma adecuada en forma de varios artículos moldeados tales como piezas para automoción, aplicaciones en construcción e ingeniería civil, partes de aparatos electrodomésticos, entresuelas de zapatos, artículos deportivos, artículos diversos y artículos de papelería, así como en una amplia gama de otros campos.

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición reticulable y espumable que comprende:
  - (A) un copolímero basado en etileno;
  - 5 (B) un copolímero de bloque basado en un compuesto vinilaromático hidrogenado que comprende una unidad de monómero vinilaromático y una unidad de monómero diénico conjugado que contiene enlaces insaturados; en el que los dobles enlaces en el componente (B) están parcialmente hidrogenados; y que tiene al menos un bloque polimérico que contiene principalmente una unidad de monómero vinilaromático;
  - (C) un peróxido orgánico y
  - (D) un agente espumante;
- 10 una relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B) que es de 97/3 a 50/50; y
 

el componente (B) que comprende un 45% en masa o más y un 80% en masa o menos de la unidad de monómero vinilaromático, y un 5% en masa o más y un 55% en masa o menos de la unidad de monómero diénico conjugado, donde un 45% en masa o más del componente (B) es en el bloque polimérico que contiene principalmente la unidad de monómero vinilaromático y
- 15 donde el componente (B) tiene una temperatura con tan  $\delta$  máxima en un intervalo de -80 °C o superior y -30 °C o inferior, determinada mediante medición de la viscoelasticidad dinámica (1 Hz).
2. La composición reticulable y espumable de acuerdo con la reivindicación 1, donde el componente (A) es un copolímero basado en etileno  $\alpha$ -olefina.
3. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde el
 20 componente (B) es un copolímero de bloque basado en estireno.
4. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la relación en masa del componente (A) respecto al componente (B), (A/B) es de 95/5 a 70/30.
5. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el componente (B) comprende de un 10 a un 30% en masa de la unidad de monómero diénico conjugado.
- 25 6. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que además comprende:
 

un coagente reticulante (E).
7. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el componente (B) es un copolímero de bloque basado en estireno hidrogenado.
- 30 8. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el componente (B) se puede obtener mediante hidrogenación de un copolímero de bloque que comprende un bloque polimérico que contiene principalmente estireno y un bloque polimérico que contiene principalmente 1,3-butadieno.
9. La composición reticulable y espumable de acuerdo con la reivindicación 8, donde el contenido de enlaces 1,2
 35 vinílicos en la unidad de monómero diénico conjugado del bloque polimérico que contiene principalmente 1,3-butadieno antes de la hidrogenación es de un 5 a un 50%.
10. La composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el componente (B) tiene un grupo funcional.
11. Una espuma reticulada que se puede obtener mediante reticulación y espumación de la composición reticulable y espumable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
- 40 12. Una espuma reticulada de acuerdo con la reivindicación 11, donde la espuma reticulada tiene una densidad relativa en el intervalo de 0.05 o más y 0.15 o menos, y una dureza (Shore C) en un intervalo de 30 o más y 70 o menos.
13. Una entresuela de zapato que comprende la espuma reticulada de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12.