

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 913 425**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

B32B 27/32 (2006.01)

C08J 5/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.09.2017 PCT/CN2017/104808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2019 WO19061412**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.09.2017 E 17926721 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2022 EP 3687794**

54 Título: **Composición de interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno curable con aire**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.06.2022

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**LYU, BO;
SUN, YABIN;
HAN, TAO;
DUN, JOZEF VAN y
SHAN, COLIN LI PI**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 913 425 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 interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno curable con aire

Antecedentes de la invención

Actualmente existen dos métodos principales de vulcanización para los interpolímeros de etileno/alfa-olefina/dieno (EAODM), tales como los polímeros de monómero de etileno propileno y dieno (EPDM). Hasta hace poco, la vulcanización con azufre era el método principal para vulcanizar EAODM. Debido a determinados inconvenientes de la vulcanización con azufre, la vulcanización con peróxido está creciendo actualmente en popularidad.

La vulcanización con azufre se completa bajo atmósfera, lo que significa que el proceso es más simple y utiliza equipos más simples. No obstante, los enlaces C-S y S-S formados durante la vulcanización con azufre son más débiles que los enlaces C-C formados durante la vulcanización con peróxido, y las composiciones de EPDM vulcanizadas con azufre resultantes tienen valores reducidos de deformación permanente por compresión y longevidad en comparación con las composiciones de EPDM vulcanizadas con peróxido.

La vulcanización con peróxido se completa típicamente en ausencia de oxígeno. Cuando EPDM se vulcaniza a través de peróxido bajo atmósfera, los radicales de carbono reaccionan con oxígeno seguido de la degradación hasta funcionalidades polares, por ejemplo, ácidos carboxílicos, carbonilo, ésteres, etc. Estas especies polares crean una superficie adherente. La adherencia de superficie es un problema particularmente cuando el desmoldeo de los productos finales se completa a altas temperaturas. Para reducir la adherencia de superficie, la vulcanización con peróxido utiliza equipos más caros y complicados para eliminar el oxígeno del entorno de vulcanización.

Existe la necesidad de nuevas composiciones de EPDM que sean aptas para curado al aire y proporcionen mejores propiedades mecánicas y longevidad.

El documento USP 7.829.634 divulgó un proceso de vulcanización con peróxido que usa nitróxidos tales como 4-hidroxi-TEMPO como retardante de quemado. El documento US 2010/0120955 divulgó compuestos de TEMPO como retardantes de quemado para procesos de reticulación.

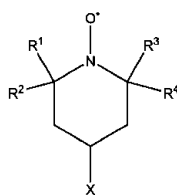
El documento JP 2014-159505 divulgó una formulación que contiene un componente de caucho, peróxido, un nitróxido y trimetacrilato de trimetilolpropano o triacrilato de trimetilolpropano para uso como material de sellado de baterías.

El documento JP 2015-140383 divulgó un compuesto de isocianato que contiene nitróxido para uso en materiales impermeables, agentes adhesivos y materiales de sellado.

No obstante, como se ha comentado anteriormente, existe la necesidad de nuevas composiciones de EPDM que sean aptas para curado al aire y proporcionen mejores propiedades mecánicas y longevidad.

Sumario de la invención

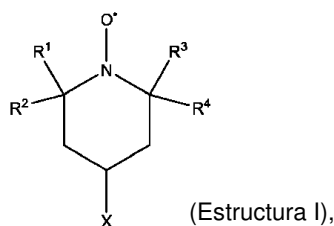
La invención proporciona una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



(Estructura I),

en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación molar de grupos isocianato de Componente (B) con respecto a los grupos funcionales de Componente (C) es de 0,80 a 1,10.

La invención proporciona una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; una segunda composición que comprende una mezcla de reacción que comprende (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato y (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en OH o NH₂; y (D) un peróxido, en la que la relación molar de grupos isocianato de Componente (B) con respecto a grupos funcionales de Componente (C) es de 0,80 a 1,10.

5 Breve descripción de las figuras

La Figura 1 representa los espectros IR de las Muestras Comparativas 1-5 y los Ejemplos de la Invención 1-4.

Definiciones

A menos que se indique lo contrario, implícito en el contexto o habitual en la técnica, todas las partes y porcentajes están basados en peso, y todos los métodos de ensayo están actualizados a la fecha de presentación de la presente divulgación.

El término "composición", como se usa en la presente memoria, incluye el(los) material(es) que comprende(n) la composición, así como los productos de reacción y los productos de descomposición formados a partir de los materiales de la composición. Cualquier producto de reacción o producto de descomposición está típicamente presente en cantidades traza o residuales.

El término "polímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a un compuesto preparado por medio de polimerización de monómeros, ya sea del mismo tipo o de tipo diferente. El término genérico polímero por lo tanto engloba el término homopolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de un único tipo de monómero, teniendo en cuenta que se pueden incorporar trazas de impurezas en la estructura polimérica) y el término interpolímero es como se define a continuación. Se pueden incorporar trazas de impurezas, tales como residuos de catalizador, en y/o dentro del polímero.

El término "interpolímero", como se usa en la presente memoria, se refiere a polímeros preparados por medio de polimerización de al menos dos tipos diferentes de monómeros. Por lo tanto, el término interpolímero incluye el término copolímero (empleado para hacer referencia a polímeros preparados a partir de dos tipos diferentes de monómeros) y polímeros preparados a partir de más de dos tipos diferentes de monómeros.

La expresión "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno", como se usa en la presente memoria, se refiere a un polímero que comprende, en forma polimerizada, etileno, una α -olefina y un dieno. En una realización, el "interpolímero de etileno/ α -olefina/dieno" comprende un porcentaje en peso mayoritario de etileno (basado en el peso del interpolímero).

Los términos "comprender", "incluir", "tener" y sus derivados no pretenden excluir la presencia de ningún componente, etapa o procedimiento adicional, tanto si se divulga específicamente como si no es el caso. Para evitar cualquier duda, todas las composiciones reivindicadas mediante el uso del término "comprender" pueden incluir cualquier aditivo, coadyuvante o compuesto adicional, ya sea polimérico o no, a menos que se indique lo contrario. Por el contrario, la expresión "consistir esencialmente en" excluye del alcance de cualquier cita posterior cualquier otro componente, etapa o procedimiento, excepto aquellos que no sean esenciales para la operatividad. La expresión "consistir en" excluye cualquier componente, etapa o procedimiento que no se cite o enumere de forma específica.

35 Métodos de ensayo

Método FTIR para Análisis de Composición de EPDM

Se analizaron los terpolímeros que contenían etileno, propileno y 5-etiliden-2-norborneno utilizando ASTM D3900 para determinar sus respectivos contenidos de etileno y utilizando ASTM D6047 para determinar sus contenidos de etiliden-norborneno o dicitopentadieno.

40 Densidad

La densidad se determina de acuerdo con la norma ASTM D792, Método B. Los resultados se registran en gramos (g) por centímetro cúbico (g/cc o g/cm³).

Relación de reología

La relación de reología (RR) (V0,1/V100) se determina examinando muestras usando técnicas de reología en masa fundida en un espectrómetro mecánico dinámico (DMS) ARES (Advanced Rheometric Expansion System) de

Rheometric Scientific, Inc. Las muestras se examinan a 190 °C, utilizando el modo de frecuencia dinámica y accesorios de placas paralelas de 25 milímetros (mm) de diámetro con una separación de 2 mm. Con una tasa de deformación de un 8 % y una tasa de oscilación que aumenta gradualmente de 0,1 a 100 rad/s, se toman cinco puntos de datos para cada decena de frecuencia analizada. Cada muestra (ya sea gránulo o pacas) se moldea por compresión para dar lugar a placas de 3 pulgadas (7,62 centímetros (cm)) de diámetro por cada espesor de 1/8 de pulgada (0,049 cm) a 20.000 psi (137,9 megapascuales (MPa)) de presión durante un minuto a 180 °C. Las placas se inactivan y se enfrían (durante un período de 1 minuto) a temperatura ambiente. Las "placas de 25 mm" se cortan a partir de la parte central de las placas más grandes. Estas alícuotas de 25 mm de diámetro se insertan a continuación en el ARES, a 190 °C, y se permite el equilibrio durante cinco minutos, antes de iniciar el ensayo. Las muestras se mantienen en un entorno de nitrógeno durante los análisis para minimizar la degradación oxidativa. La reducción y manipulación de datos se logra mediante el paquete de software basado en Windows 95 ARES2/A5:RSI Orchestrator. RR mide la relación de la curva de viscosidad frente a tasa de cizalladura.

Viscosidad

La viscosidad hace referencia a la resistencia de un fluido que está sujeto a deformación por esfuerzo longitudinal o esfuerzo de tracción. Para los fines de la presente memoria descriptiva, la viscosidad se mide a 190 °C utilizando un viscosímetro Brookfield medido de acuerdo con la norma ASTM D 445.

Viscosidad de Mooney

La Viscosidad de Mooney (ML1+4 a 125 °C) se midió de acuerdo con ASTM 1646, con un tiempo de precalentamiento de un minuto y un tiempo de operación de rotor de cuatro minutos. El instrumento es un Viscosímetro de Mooney 2000 de Alpha Technologies.

La viscosidad de cada composición formulada se mide utilizando una capa no curada (véase la sección experimental), de modo que se pueda examinar la viscosidad de la composición no curada. Las muestras se acondicionaron durante 24 horas a temperatura ambiente antes del ensayo.

Peso Molecular y Distribución de Peso Molecular para Polímero

El peso molecular se determina mediante cromatografía de permeabilidad de gel (GPC) en una unidad cromatográfica de alta temperatura Waters de 150 °C equipada con tres columnas de porosidad mixta (Polymer Laboratories 103, 104, 105 y 106), que operan a una temperatura de sistema de 140 °C. El disolvente es 1,2,4-triclorobenceno, a partir del cual se preparan disoluciones inyectables a un 0,3 por ciento en peso de las muestras. El caudal es de 1,0 ml/min y el tamaño de la inyección es de 100 microlitros.

La determinación de peso molecular se deduce utilizando disoluciones normalizadas de poliestireno de distribución de peso molecular estrecha (de Polymer Laboratories) junto con sus volúmenes de elución. Los pesos moleculares de polietileno equivalente se determinan mediante el uso de los coeficientes de Mark-Houwink apropiados para polietileno y poliestireno (como se describe en T. Williams & I.M. Ward, *The Construction of a Polyethylene Calibration Curve for Gel Permeation Chromatography Using Polystyrene Fractions*, 6 J. Polymer Sci. Pt. B: Polymer Letter 621, 621-624 (1968)) para obtener la siguiente ecuación:

$$M_{\text{polietileno}} = a \times (M_{\text{poliestireno}})^b$$

En la presente ecuación, a = 0,4316 y b = 1,0.

El peso molecular promedio expresado en número, M_n , de un polímero se expresa como el primer momento de una gráfica de número de moléculas en cada intervalo de peso molecular frente a peso molecular. En efecto, este es el peso molecular total de todas las moléculas dividido entre el número de moléculas y se calcula en la materia habitual según la siguiente fórmula:

$$M_n = \frac{\sum n_i \times M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum (w_i / M_i)}$$

en la que

n_i = número de moléculas con peso molecular M_i

w_i = fracción en peso del material que tiene un peso molecular M_i y $\sum n_i$ = número total de moléculas.

El peso molecular promedio expresado en peso, M_w , se calcula de la forma habitual según la siguiente fórmula: $M_w = \sum w_i \times M_i$, en la que w_i y M_i son la fracción de peso y el peso molecular, respectivamente, de la fracción i ésima que eluye a partir de la columna de GPC.

La relación de estos dos promedios, la distribución del peso molecular (MWD o M_w/M_n), define la amplitud de la

distribución de peso molecular.

Contenido de Isocianato

El contenido de isocianato se determina según la norma ASTM D5155 y se presenta en porcentaje en peso (% en peso).

Funcionalidad de isocianato

- 5 La funcionalidad de isocianato es el número promedio de grupos de isocianato por molécula y se determina mediante la siguiente ecuación, usando valoración y GPC:

$$\text{Funcionalidad de isocianato} = \frac{\% \text{ de NCC}_{(\text{por valoración})} * MW_{(\text{por GPC})}}{42}$$

en la que % de NCO_(por valoración) es el contenido de isocianato determinado por valoración, MW_(por GPC) es el peso molecular determinado por GPC y 42 es el peso molecular de un único grupo isocianato.

10 Análisis de Reómetro de Matriz Móvil (MDR)

- Las propiedades de curado MDR de cada formulación se miden según la norma ASTM D-5289, utilizando un MDR 2000 de Alpha Technologies. Se corta una muestra de 4,5 g de lámina pre-impregnada y moldeada por compresión y se coloca en el MDR. El ensayo de MDR se lleva a cabo a 180 °C durante un período de 30 minutos a una frecuencia de oscilación de 100 CPM (1,67 Hz) y un ángulo de oscilación de 0,5 grados (un 7 % de deformación). El par mínimo (ML) y el par máximo (MH) ejercidos por el MDR durante el intervalo de ensayo se presentan en dNm. La diferencia entre MH y ML es indicativa del grado de reticulación, de modo que una mayor diferencia refleja un mayor grado de reticulación. El tiempo que tarda el par en alcanzar un X % de MH (t_x) se presenta en minutos. El tiempo necesario para el aumento de 1 (ts1) o 2 (ts2) puntos a partir del par mínimo se presenta en minutos. Los valores ts1 y ts2 son indicativos del tiempo necesario para que dé comienzo el proceso de reticulación. Un tiempo más corto indica que la reticulación se inicia más rápido.

Análisis FTIR-ATR (Muestras Vulcanizadas)

- La degradación de las muestras vulcanizadas con aire caliente se determina mediante análisis FTIR-ATR. Los grupos metileno (CH₂) generan una señal alrededor de 1460 cm⁻¹ y se utilizan como disolución patrón en la industria. Los grupos carbonilo (C=O) generan una señal alrededor de 1717 cm⁻¹ y se utilizan para controlar el grado de degradación. La relación de altura entre 1714 cm⁻¹ y 1460cm⁻¹ representa el grado de degradación:

$$D = \frac{H_{1714}}{H_{1460}}$$

en la que D es el grado de degradación, H₁₇₁₄ es la altura de pico IR a 1714 cm⁻¹ (usando 1845-1542 cm⁻¹ como línea de base) y H₁₄₆₀ es la altura de pico IR a 1460 cm⁻¹ (usando 1583-1396 cm⁻¹ como línea de base).

El grado de degradación relativo se calcula según la siguiente fórmula:

$$RD = \frac{D}{D_0}$$

en la que RD es el grado de degradación relativo, D es el grado de degradación de la muestra analizada y D₀ es el grado de degradación de CS1 (control).

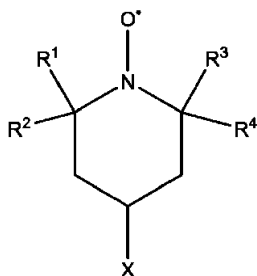
Ensayo de Dedo (Adherencia de Superficie)

- 35 Las muestras vulcanizadas con aire caliente se someten a ensayo para determinar la adherencia de superficie utilizando el Ensayo de Dedo. El Ensayo de Dedo es un método de ensayo cualitativo de laboratorio. Los dispositivos de ensayo de laboratorio usan sus dedos para tocar la lámina pre-impregnada vulcanizada y proporcionan información sobre la adherencia de superficie de la muestra utilizando los siguientes criterios:

Calificación de adherencia	Sensación percibida en el ensayo
3	La superficie no es adherente, se percibe como una lámina de caucho normal
2	Solo se podía percibir una ligera adherencia con el dedo
1	La superficie se percibe como una cinta adhesiva

Descripción detallada de la invención

Como se ha comentado anteriormente, la invención proporciona una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



(Estructura I),

en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente de H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación entre la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) y la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

- 10 La invención también proporciona una composición vulcanizada o reticulada formada a partir de una composición de una o más realizaciones descritas en la presente memoria.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición de una o más realizaciones descritas en la presente memoria. En otra realización, el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en perfiles, piezas moldeadas por inyección, juntas, piezas de automoción, materiales de construcción y edificación, componentes para calzado y tubos.

En una realización, el artículo es una pieza de automoción.

La invención también proporciona un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de una composición reticulada de una o más realizaciones descritas en la presente memoria. En otra realización, el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en perfiles, piezas moldeadas por inyección, juntas, piezas de automoción, materiales de construcción y edificación, componentes para calzado y tubos.

La composición puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Un artículo puede comprender una combinación de dos o más realizaciones descritas en la presente memoria.

Interpolímero de Etileno/Alfa-Olefina/Dieno (EAODM)

La composición incluye un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno. El interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno comprende, en forma polimerizada, una cantidad mayoritaria de etileno, una alfa-olefina y un dieno.

En una realización, EAODM comprende de un 50 % en peso, o más de un 50 % en peso, o un 60 % en peso, o un 65 % en peso, o un 70 % en peso, o un 75 % en peso a un 80 % en peso, o un 85 % en peso, o un 90 % en peso, o un 95 % en peso de etileno, basado en el peso total de EAODM, medido según el método de análisis FTIR.

La alfa-olefina puede ser un compuesto alifático o aromático. En una realización, la alfa-olefina es preferentemente un compuesto alifático C₃-C₂₀, o un compuesto alifático C₃-C₁₆, o un compuesto alifático C₃-C₁₀. Olefinas C₃-C₁₀ alifáticas a modo de ejemplo son propileno, 1-buteno, 1-hexeno y 1-octeno. En una realización, la alfa-olefina es propileno.

En una realización, EAODM comprende de un 10 % en peso, o un 12 % en peso, o un 15 % en peso, o un 18 % en peso, o un 20 % en peso, o un 22 % en peso, o un 25 % en peso a un 28 % en peso, o un 30 % en peso, o un 32 % en peso, o un 35 % en peso de alfa-olefina, basado en el peso total de EAODM, medido según el método de análisis FTIR.

Dienos ilustrativos incluyen dienos acíclicos de cadena lineal, tales como 1,4-hexadieno y 1,5-heptadieno; dienos acíclicos de cadena ramificada, tales como 5-metil-1,4-hexadieno, 2-metil-1,5-hexadieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7 -dimetil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,7-octadieno, 5,7-dimetil-1,7-octadieno, 1,9-decadieno e isómeros mixtos de dihidromirceno; dienos alicíclicos de un solo anillo tales como 1,4-ciclohexadieno, 1,5-ciclooctadieno y 1,5-ciclododecadieno; dienos alicíclicos de anillo condensado múltiple y de anillo de puente, tales como tetrahidroindeno, metil tetrahidroindeno; norbornenos de alqueno, alquilideno, cicloalqueno y cicloalquilideno tales como 5-metilen-2-norborneno (MNB), 5-etiliden-2-norborneno (ENB), 5-vinil-2-norborneno, 5-propenil-2-norborneno, 5-isopropiliden-2-norborneno, 5-(4-ciclopentenil)-2-norborneno y 5-ciclohexiliden-2-norborneno. En una realización, el dieno está seleccionado entre ENB, dicitopentadieno, 1,4-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno y, preferentemente, ENB, dicitopentadieno y 1,4-hexadieno. En una realización, el dieno está seleccionado entre ENB

y dicitopentadieno. En una realización, el dieno es ENB.

En una realización, EAODM comprende más de un 0 % en peso, o un 0,5 % en peso, o un 1 % en peso, o un 2 % en peso, o un 2,5 % en peso, o un 3 % en peso, o un 3,5 % en peso, o un 4 % en peso, o un 4,5 % en peso, o un 5 % en peso a un 5,5 % en peso, o un 6 % en peso, o un 6,5 % en peso, o un 7 % en peso, o un 7,5 % en peso, o un 8 % en peso, o un 9 % en peso, o un 10 % en peso de dieno, basado en el peso total del EAODM, medido según el método de análisis FTIR.

En una realización, el interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno es un interpolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM). En otra realización, el dieno es ENB.

En una realización, la densidad de EAODM es de 0,860 g/cc, 0,865 g/cc a 0,870 g/cc, o 0,880 g/cc, o 0,890 g/cc, o 0,900 g/cc.

En una realización, EAODM tiene una relación de reología ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190 °C) mayor o igual que 20, o mayor o igual que 30, o mayor o igual que 40, o mayor o igual que 50 a 60, o 70, o 80. La relación de reología ($V_{0,1}/V_{100}$ a 190 °C) de EAODM es la del polímero puro (sin aceite, sin material de relleno). El interpolímero se puede estabilizar con "cantidades ppm" de uno o más antioxidantes y/u otros estabilizadores.

En una realización, EAODM tiene una viscosidad a 0,1 rad/s, 190 °C, de 120.000 Pa·s, o 130.000 Pa·s, o 140.000 Pa·s hasta 180.000 Pa·s, o 190.000 Pa·s o 200.000 Pa·s.

En una realización, EAODM comprende de un 3,0 por ciento en peso (peso %), o un 4,0 % en peso, o un 5,0 % en peso a un 7,0 % en peso, o un 10,0 % en peso, o un 12,0 % en peso de dieno, basado en el peso de interpolímero.

En una realización, EAODM tiene una Viscosidad de Mooney mayor o igual que 10, o mayor o igual que 15, o mayor o igual que 20, o mayor o igual que 25, o mayor o igual que 30, o mayor o igual que 35, o mayor o igual que 40 a menor o igual que 60, o menor o igual que 70, o menor o igual que 80, o menor o igual que 85, o menor o igual que 90, o menor o igual que 100 (ML 1+4, 125 °C). La viscosidad de Mooney es la del polímero puro (sin aceite, sin material de relleno). El polímero se puede estabilizar con "cantidades ppm" de uno o más antioxidantes y/u otros estabilizadores.

En una realización, EAODM tiene una distribución de peso molecular (MWD, o M_w/M_n) mayor o igual que 1,2, mayor o igual que 1,5, mayor o igual que 1,7, mayor o igual que 1,8, o mayor o igual que 2,0, o mayor o igual que 2,2 a menor o igual que 2,5, o menor o igual que 3,0, o menor o igual que 3,5, o menor o igual que 4,0, o a menor o igual que 5,0.

En una realización, EAODM tiene un peso molecular promedio expresado en peso (M_w) de 80.000 g/mol, o 100.000 g/mol a menor o igual que 200.000 g/mol, o menor o igual que 300.000 g/mol, o menor o igual que 400.000 g/mol.

En una realización, EAODM tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:

- (i) una densidad de 0,865 g/cc, o de 0,870 g/cc a 0,875 g/cc, o 0,880 g/cc, o 0,885 g/cc;
- (ii) un contenido de etileno de un 60 % en peso, o de un 65 % en peso a un 70 % en peso, o un 75 % en peso, basado en el peso total de EAODM;
- (iii) un contenido de dieno de un 4 % en peso, o de un 4,5 % en peso a un 5 % en peso, o un 5,5 % en peso, basado en el peso total de EAODM; y

- (iv) una viscosidad de Mooney mayor o igual que 20, o mayor o igual que 25, o mayor o igual que 30, o mayor o igual que 35, o mayor o igual que 40 a menor o igual que 60, o menor o igual que 70.

En una realización, EAODM tiene al menos dos, o al menos tres, o las cuatro propiedades (i)-(iv).

En una realización, EAODM es un EPDM que tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:

- (i) una densidad de 0,865 g/cc, o 0,870 g/cc a 0,875 g/cc, o 0,880 g/cc, o 0,885 g/cc;
- (ii) un contenido de etileno de un 60 % en peso, o un 65 % en peso a un 70 % en peso, o un 75 % en peso, basado en el peso total de EPDM;
- (iii) un contenido de ENB de un 4 % en peso, o un 4,5 % en peso a un 5 % en peso, o un 5,5 % en peso, basado en el peso total de EPDM; y

- (iv) una viscosidad de Mooney de mayor o igual que 20, o mayor o igual que 25, o mayor o igual que 30, o mayor o igual que 35, o mayor o igual que 40 a menor o igual que 60, o menor o igual que 70.

En una realización, EPDM tiene al menos dos, o al menos tres, o las cuatro propiedades (i)-(iv).

Los ejemplos no limitantes de EAODMs comercialmente disponibles incluyen NORDEL IP 4725, un terpolímero de etileno/propileno/ENB que tiene una densidad de 0,88 g/cc, un contenido de etileno de un 70 % en peso, un contenido

de ENB de un 4,9 % en peso y una viscosidad de Mooney de 25, disponible en The Dow Chemical Company, y NORDEL IP 4760, un terpolímero de etileno/propileno/ENB que tiene una densidad de 0,88 g/cc, un contenido de etileno de un 67 % en peso, un contenido de ENB de un 4,9 % en peso y una viscosidad Mooney de 60, disponible en The Dow Chemical Company.

- 5 En una realización, EAODM está presente en la composición en una cantidad de mayor o igual que un 50 % en peso, o mayor o igual que un 75 % en peso, o mayor o igual que un 90 % en peso, o mayor o igual que un 95 % en peso a un 96 % en peso, o un 97 % en peso, o un 98 % en peso, o un 99 % en peso, o un 99,5 % en peso, o un 99,75 % en peso, basado en el peso total de la composición.

- 10 En una realización, la composición puede incluir una mezcla de dos o más EAODM como se describe en la presente memoria. En una realización, la cantidad total de la suma de todos los EAODM en la composición es de mayor o igual que un 50 % en peso, mayor o igual que un 75 % en peso, o mayor o igual que un 90 % en peso o mayor o igual que un 95 % en peso a un 96 % en peso, o un 97 % en peso, o un 98 % en peso, o un 99 % en peso, o un 99,5 % en peso, o un 99,75 % en peso, basado en el peso total de la composición.

- 15 EAODM, además de un EPDM, puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Isocianato

La composición incluye un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato. Un grupo isocianato está representado por la fórmula: $-N=C=O$.

El isocianato puede ser un compuesto orgánico o un compuesto polimérico.

- 20 Los isocianatos orgánicos son compuestos representados por la Estructura II:



- 25 en la que n es de 2 o 3 a 4 y R es un hidrocarburo alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o alifático-aromático o un radical de hidrocarburo sustituido de forma inerte de 4, o de 6 a 13, o 20, o 26 átomos de carbono. "Sustituido de forma inerte" significa que el compuesto, radical u otro grupo puede tener uno o más sustituyentes que son esencialmente no reactivos con los reactivos y productos del proceso de vulcanización.

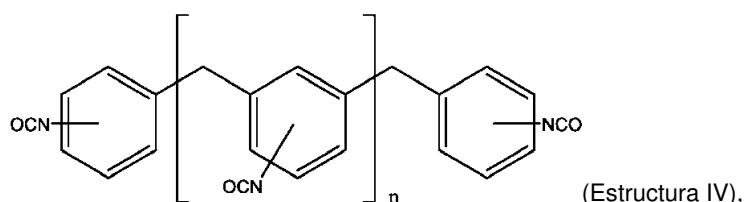
- 30 Los ejemplos no limitantes de compuestos de isocianato orgánicos adecuados que tienen al menos dos grupos isocianato incluyen diisocianato de tetrametileno; diisocianato de hexametileno; diisocianato de trimetilhexametileno; diisocianato de ácido dímero; diisocianato de isofozona; diisocianato de dietilbenceno; 1,10-diisocianato de decametileno; 1,2-diisocianato de ciclohexileno; 1,4-diisocianato de ciclohexileno; diisocianato de 2,4-tolileno; diisocianato de 2,6-tolileno; diisocianato de 4,4-difenilmetano; diisocianato de 1,4-naftaleno; diisocianato de dianisidina; diisocianato de toluidina; diisocianato de m-xilileno; tetrahidronaftaleno-1,5-diisocianato; y bis(4-isocianatofenil)metano.

Los isocianatos poliméricos son compuestos representados por la estructura III:



- 35 en la que n es de 1 a 4, o 6, o 8, o 10 y R, R' y R'' son cada uno independientemente un hidrocarburo alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o alifático-aromático o un radical de hidrocarburo sustituido de forma inerte de 4, o de 6 a 13, o 20, o 26 átomos de carbono.

En una realización, el isocianato es un isocianato polimérico que tiene la Estructura IV:



- 40 en la que n es 0 a 4.

Los ejemplos no limitantes de compuestos de isocianato poliméricos adecuados que tienen al menos dos grupos isocianato incluyen tetraisocianato de neopentilo y diisocianato de 4,4-difenilmetano.

En una realización, el isocianato es una mezcla de di-, y/o tri- y/o tetraisocianatos. Los diisocianatos son isocianatos que contienen 2 grupos isocianato en una molécula. Los triisocianatos son isocianatos que contienen 3 grupos isocianato en

una molécula. Los tetraisocianatos son isocianatos que contienen 4 grupos isocianato en una molécula. Las mezclas de isocianatos con diferentes números de grupos isocianato tienen como resultado un componente de isocianato que tiene una funcionalidad de isocianato entre 2 y 3 o entre 3 y 4. Un ejemplo comercial no limitante de una mezcla de isocianatos di y trifuncionales es PAPI 901 disponible de The Dow Chemical. Empresa. Un ejemplo comercial no limitante de una mezcla de isocianatos tri- y tetra-funcionales es DESMODUR N 3300, disponible de Covestro.

En una realización, el isocianato tiene un contenido de isocianato, en peso, de un 7 % en peso, o un 10 % en peso, o de un 15 % en peso a un 20 % en peso a un 25 % en peso, o un 30 % en peso, o un 35 % en peso, o un 40 % en peso % medido según ASTM D5155.

En una realización, el isocianato tiene una funcionalidad de isocianato mayor o igual que 2,00 o 2,25, o 2,50, o 2,75, o de 3,00 a 3,25 o 3,50 o 3,75 o inferior o menor que 4,00.

En una realización, el isocianato tiene una, algunas o todas las siguientes propiedades:

(i) un contenido de isocianato de un 20 % en peso, o de un 25 % en peso a un 30 % en peso o 35 % en peso, basado en el peso total de isocianato y medido según ASTM D5155; y

(ii) una funcionalidad de isocianato de 2,5 o 2,6 o 2,7 a 2,8 o 2,9 o 3,0 o 3,1.

En una realización, el isocianato tiene ambas propiedades (i) y (ii).

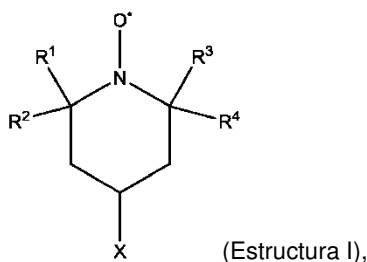
Además de las mezclas de isocianato PAPI 901 y DESMODUR N 3300 enumeradas anteriormente, los isocianatos a modo de ejemplo incluyen además, y no se limitan a, PAPI 27, un diisocianato de metilen difenilo (MDI) polimérico con un peso molecular promedio de 340, un contenido de isocianato de un 31,4 % en peso basado en el peso total de isocianato y una funcionalidad de isocianato de 2,7, disponible en The Dow Chemical Company, y DESMODUR N 3900, un poliisocianato alifático basado en diisocianato de hexametileno con un contenido de isocianato de un 23,5 % en peso +/- un 0,5 en peso % basado en el peso total de isocianato y una funcionalidad de isocianato de 3,0, disponible en Covestro.

En una realización, el isocianato está presente en una cantidad de mayor que un 0 % en peso, o un 0,25 % en peso, o un 0,5 % en peso, o un 0,75 % en peso, o un 1,00 % en peso, o un 1,25 % en peso, o un 1,50 % en peso a un 1,75 % en peso, o un 2,00 % en peso, o un 2,25 % en peso, o un 2,50 % en peso, o un 2,75 % en peso, o un 3,00 % en peso, o un 3,5 % en peso, o un 4,0 % en peso, o un 5,0 % en peso, basado en el peso total de la composición .

Un isocianato puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Compuesto de TEMPO

La composición incluye un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂. En una realización, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son iguales. En una realización, al menos uno de R¹, R², R³ y R⁴ es diferente a los demás de R¹, R², R³ y R⁴.

En una realización, X es OH.

En una realización, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales.

En una realización, R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y están seleccionados entre H y un grupo metilo.

En una realización, X es OH y R¹, R², R³ y R⁴ son iguales.

En una realización, X es OH y R¹, R², R³ y R⁴ son iguales y están seleccionados entre H y un grupo metilo.

En una realización, X es OH y cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es un grupo metilo.

En una realización, el compuesto de TEMPO es 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo.

En una realización, el compuesto de TEMPO está presente en una cantidad de mayor que un 0 % en peso, o un 0,25 % en peso, o un 0,5 % en peso, o un 0,75 % en peso, o un 1,00 % en peso, o un 1,25 % en peso, o un 1,50 % en peso a un 1,75 % en peso, o un 2,00 % en peso, o un 2,25 % en peso, o un 2,50 % en peso, o un 2,75 % en peso, o un 3,00 % en peso, o un 3,5 % en peso, o un 4,0 % en peso, o un 5,0 % en peso, basado en el peso total de la composición.

- 5 Un compuesto de TEMPO puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Peróxido

- La composición incluye un peróxido. Los peróxidos adecuados incluyen, sin limitación, peróxidos de diacilo aromáticos; peróxidos de diacilo alifáticos; peróxidos de ácido dibásico; peróxidos de ceteno; peroxiésteres de alquilo; 10 hidroperóxidos de alquilo (por ejemplo, peróxido de diacetilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-2,4-diclorobenzoilo, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo, perbenzoato de terc-butilo, peróxido de terc-butilcumilo, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano; 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexino-3; 4,4,4',4'-tetra-(t-butilperoxi)-2,2-diciclohexilpropano; 1,4-bis-(t-butilperoxiisopropil)-benceno; 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano; peróxido de lauroilo; peróxido de ácido succínico; peróxido de ciclohexanona; peracetato de t-butilo; hidroperóxido de butilo y combinaciones de los mismos.

En una realización, el peróxido está presente en una cantidad de mayor que un 0 % en peso, o un 0,5 % en peso, o un 1,0 % en peso, o un 1,25 % en peso, o un 1,50 % en peso, o un 1,75 % en peso a un 2,00 % en peso, o un 2,25 % en peso, o un 2,50 % en peso, o un 2,75 % en peso, o un 3,00 % en peso, o un 3,5 % en peso, o un 4,0 % en peso, o un 5,0 % en peso, basado en el peso total de la composición.

- 20 Un agente de reticulación puede comprender una combinación de dos o más realizaciones como se describe en la presente memoria.

Aditivos opcionales

En una realización, la composición incluye opcionalmente uno o más aditivos. Los ejemplos no limitantes de aditivos incluyen aceites, materiales de relleno, coadyuvantes de procesado y/o estabilizadores.

- 25 En una realización, la composición incluye uno o más aceites. En una realización, la relación en peso de la primera composición con respecto a aceite es de 2/1 a 4/1. Los aceites incluyen, sin limitación, aceites de petróleo, tales como aceites parafínicos, aromáticos y nafténicos; poli(aceites de alquilbenceno); monoésteres de ácidos orgánicos; y combinaciones de los mismos.

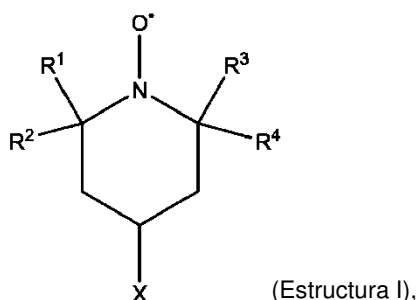
- 30 En una realización, la composición comprende además uno o más materiales de relleno. Los materiales de relleno incluyen, entre otros, arcilla, carbonato de calcio, talco, negro de carbono, sílice, materiales de relleno minerales y combinaciones de los mismos.

En una realización, la composición incluye además uno o más coadyuvantes de procesado. Los ejemplos no limitantes de coadyuvantes de procesado incluyen ácido alifático, sales minerales de ácido alifático, polietilenglicol y combinaciones de los mismos.

- 35 En una realización, la composición incluye uno o más estabilizadores. Los estabilizadores son moléculas orgánicas que inhiben la oxidación, o una colección de dichas moléculas. Los estabilizadores funcionan para proporcionar propiedades antioxidantes a una composición de poliolefina y/o producto de poliolefina reticulada. Los ejemplos no limitantes de estabilizadores adecuados incluyen 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, polimerizada (por ejemplo, Vulnanox HS/LG o TMQ); zinc 20mercaptotolumidazol (por ejemplo, VANOX ZMTI); bis(4-(1-metil-1-feniletil)pnethyl)amina (por ejemplo, NAUGARD 445); 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-t-butilfenol) (por ejemplo, VANOX MBPC); 2,2'-tiobis(2-t-butil-5-metilfenol) (Nº CAS 90-66-4, comercialmente disponible como LOWINOX TBM-6); 2,2'-tiobis(6-t-butil-4-metilpneol) (NO CAS. 90-66-4, comercialmente disponible como LOWINOX TBP-6); tris[(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilfenil)metil]0-1,3,5-triazin-2,4,6-triona (por ejemplo, CYANOX 1790); tetrakis(3-(3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol (por ejemplo, IRGANOX 1010, Nº CAS 6683-19-8); éster 2,2'-tiodietanodifílico del ácido 3,5-bis(1,1-dimetil)-4-hidroxibencenopropanoico (por ejemplo, IRGANOX 1035, Nº CAS 41484-35-9); y tiodipropionato de diestearilo ("DSTDP"). Cuando están presentes, uno o más estabilizadores están presentes en una cantidad de 0,01 phr, o 0,1 phr, o 0,5 phr a 1,0 phr, o 2,0 phr, o 4,0 phr, en base al EAODM.

Composición

- 50 La invención proporciona una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH o NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación entre la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10.

En una realización, la relación molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 o 0,85 o 0,90 o 0,95 a 1,00 o 1,05 o 1,10.

La relación molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) se calcula utilizando la siguiente ecuación:

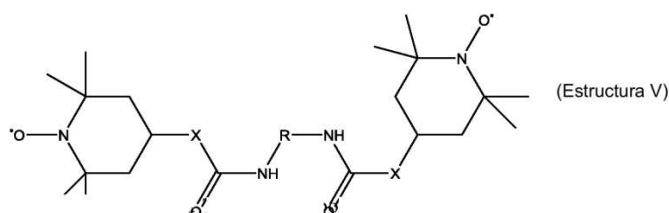
$$\text{relación molar} = \frac{\frac{W_{\text{isocianato total}}}{42} \times \% \text{ en peso de isocianato}}{\frac{W_{\text{TEMPO}}}{MW_{\text{TEMPO}}} \times \text{funcionalidad}_{\text{TEMPO}}}$$

en la que $W_{\text{isocianato total}}$ es el peso total de compuesto o polímero de isocianato, 42 es el peso molecular de un solo grupo isocianato, % en peso de isocianato es el porcentaje en peso de la funcionalidad de isocianato, W_{TEMPO} es el peso de la molécula de TEMPO, MW_{TEMPO} es el peso molecular del compuesto de TEMPO y $\text{funcionalidad}_{\text{TEMPO}}$ es la funcionalidad del compuesto de TEMPO.

En una realización, la composición se prepara mezclando (A) EAODM, (B) isocianato, (C) compuesto de TEMPO y (D) peróxido. En una realización, isocianato (B) y el compuesto TEMPO (C) se pueden mezclar previamente con un vehículo de EAODM en forma de un lote maestro.

Cuando el isocianato y el compuesto de TEMPO se mezclan con EAODM y peróxido en un proceso de una sola etapa, el isocianato y el compuesto TEMPO pueden reaccionar para formar una segunda composición que incluye el producto de reacción de isocianato y el compuesto de TEMPO. En dicha realización, la composición comprende el interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno, un producto de reacción de isocianato y compuesto de TEMPO, y el peróxido, así como una cantidad de isocianato y compuesto de TEMPO sin reaccionar.

En una realización, el producto de reacción de isocianato y el compuesto de TEMPO tiene la estructura (V):

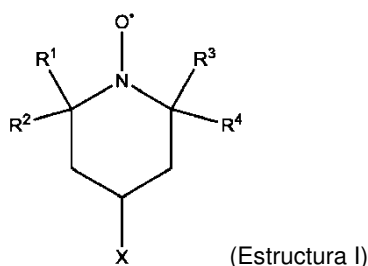


Cuando el isocianato y el compuesto de TEMPO se añaden en forma de lote maestro, el isocianato y el compuesto de TEMPO pueden reaccionar para formar una segunda composición que incluye el producto de reacción de isocianato y el compuesto de TEMPO. A continuación, la segunda composición se combina con EAODM y peróxido para formar la composición.

En una realización, el producto de reacción de isocianato y el compuesto de TEMPO, tal como se encuentra en la segunda composición, tiene la Estructura (V) anterior.

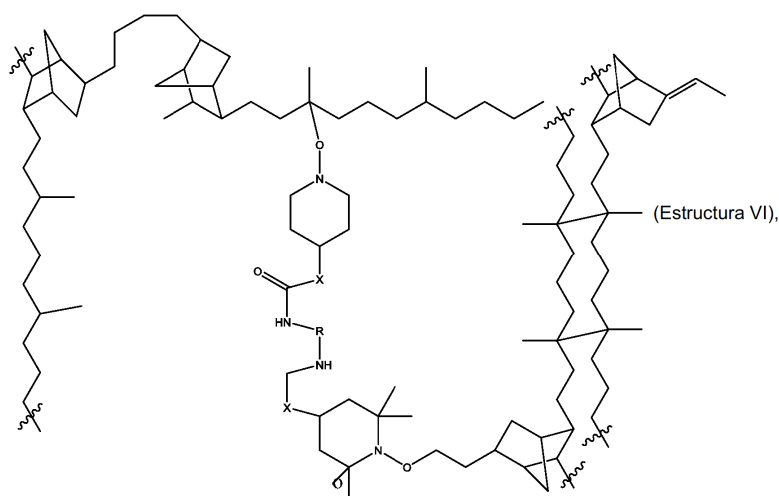
Composición reticulada

En una realización, la invención proporciona una composición reticulada que comprende el producto de reacción de una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



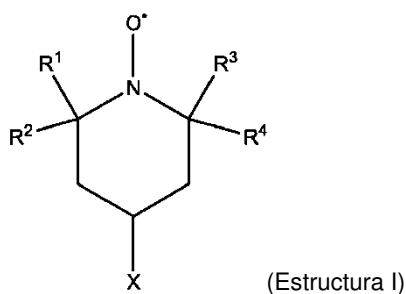
en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación entre la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10.

En una realización, EAODM reticulado tiene la estructura VI:



en la que X es como se define con respecto a la Estructura I.

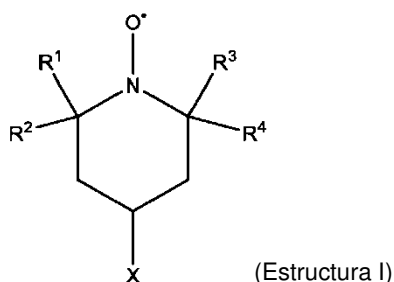
En una realización, la composición reticulada se forma mediante tratamiento térmico de una composición que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente de H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación de la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10.

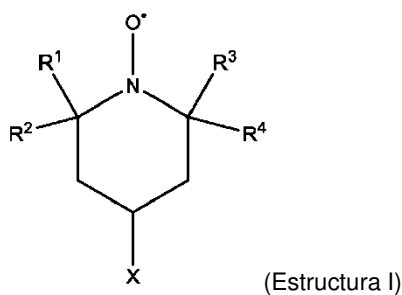
En una realización, la temperatura a la que se trata térmicamente la composición para producir la composición reticulada es de 50 °C, o 60 °C, o 70 °C, o 80 °C, o 90 °C, o 100 °C, o 105 °C a 110 °C, o 115 °C, o 120 °C, o 130 °C, o 140 °C, o 150 °C.

En una realización, la composición reticulada es una composición tratada térmicamente que comprende (A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno que tiene un contenido de dieno de un 4% en peso o un 4,5 % en peso a un 5 % en peso o un 5,5 % en peso; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



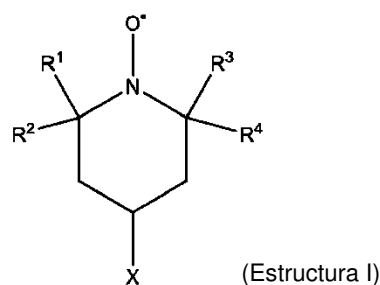
en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación entre la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) y la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10 (en lo sucesivo "Composición Reticulada 1").

En una realización, la composición reticulada es una composición tratada térmicamente que comprende (A) un interpolímero de etileno/propileno/dieno que tiene un contenido de dieno de un 4 % en peso o un 4,5 % en peso a un 5 % en peso o un 5,5 % en peso; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación de la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10 (en lo sucesivo "Composición reticulada 2").

En una realización, la composición reticulada es una composición tratada térmicamente que comprende (A) un interpolímero de etileno/propileno/ENB que tiene un contenido de ENB de un 4 % en peso, o un 4,5 % en peso a un 5 % en peso, o un 5,5 % en peso; (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato; (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I:



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre OH y NH₂; y (D) un peróxido, en el que la relación de la cantidad molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a la cantidad molar de grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10 (en lo sucesivo "Composición reticulada 3").

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y tiene un MH de 14,50 dNm, o 14,75 dNm, o 15,00 dNm, o 15,25 dNm, o 15,50 dNm a 15,75 dNm, o 16,00 dNm, o 16,25 dNm, o 16,50 dNm, o 16,75 dNm, o 17,00 dNm, medido según ASTM D-5289.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y tiene un ML de 0,40 dNm o 0,45 dNm o 0,50 dNm o 0,55 dNm a 0,60 dNm o 0,65 dNm o 0,70 dNm o 0,75 dNm, medido según ASTM D -5289.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición

reticulada 3 y tiene un MH-ML de 14,00 dNm, o 14,25 dNm, o 14,50 dNm, o 14,75 dNm, o 15,00 dNm a 15,25 dNm, o 15,50 dNm, o 15,75 dNm, o 16,00 dNm, o 16,25 dNm o 16,50 dNm, medido según ASTM D-5289.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y tiene un ts1 de 0,80 min. o 0,82 min. o 0,85 min. o 0,87 min. o 0,90 min. o 0,92 min. o 0,95 min. a 0,97 min., o 1,00 min., o 1,02 min., o 1,05 min., o 1,07 min., o 1,10 min., o 1,12 min., o 1,15 min., o 1,17 min., o 1,20 min., medido según ASTM D-5289.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2, o Composición reticulada 3 y tiene un ts2 de 1,00 min., o 1,05 min., o 1,10 min., o 1,15 min. a 1,20 min., o 1,25 min., o 1,30 min., o 1,35 min., o 1,40 min., o 1,45 min., medido según la norma ASTM D-5289.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y tiene un t₉₀ de 7,00 min., o 7,05 min., o 7,10 min., o 7,15 min., o 7,20 min., o 7,25 min., o 7,30 min., o 7,35 min., o 7,40 min. a 7,45 min., o 7,50 min., o 7,55 min., o 7,60 min., o 7,65 min., o 7,70 min., o 7,75 min., o 7,80 min., o 7,85 min., o 7,90 min., o 7,95 min. o 8,00 min.

En una realización, la composición reticulada se vulcaniza con aire caliente para formar un artículo.

En una realización, la Composición reticulada 1 se vulcaniza con aire caliente para formar el Artículo 1.

En una realización, la Composición reticulada 2 se vulcaniza con aire caliente para formar el Artículo 2.

En una realización, la Composición reticulada 3 se vulcaniza con aire caliente para formar el Artículo 3.

En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente es el Artículo 1, Artículo 2 o Artículo 3 y tiene un H₁₇₁₄ de menor que 60, o menor que 55, o menor que 50, o menor que 45, o menor que 40, o menor que 35, o menor que 30, o menor que 25 a 10, o 9, o 8, o 7, o 6, o 5, o 4, o 3, o 2, o 1.

En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente es el Artículo 1, Artículo 2 o Artículo 3 y tiene un H₁₄₆₀ de 130 o 135 o 140 o 145 o 150 o 155 o 160 a 165 o 170 o 175 o 180 o 185 o 190 o 195 o 200.

En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente es el Artículo 1, Artículo 2 o Artículo 3 y tiene un grado de degradación de 0,020 o 0,040 o 0,060 o 0,080 o 0,100 o 0,120 o 0,140 o 0,160 a 0,180 o 0,200 o 0,220 o 0,240 o 0,260 o 0,280 o 0,300.

En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente tiene una degradación relativa menor que o igual a 20 %, o menor que o igual a 15 %, o menor que o igual a 10 %, o menor que o igual a 9 % o menor que o igual a 8 %, o menor que o igual a 5 %, o menor que o igual a 3 %, o menor que o igual a 2,5 %, o menor que o igual a 2 %, o menor que o igual a 1,8 %, o menor que o igual a 1,6 %.

En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente es el Artículo 1, Artículo 2 o Artículo 3 y tiene una degradación relativa menor que o igual a 20 %, o menor que o igual a 15 %, o menor que o igual a 10 %, o menor que o igual a 9 %, o menor que o igual a 8 %, o menor que o igual a 5 %, o menor que o igual a 3 %, o menor que o igual a 2,5 %, o menor que o igual a 2 %, o menor que o igual a 1,8 %, o menor que o igual a 1,8 % o menor que o igual a 1,6 %.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y comprende una, algunas o todas las siguientes propiedades:

(i) un MH de 14,70 dNm, o 14,80 dNm, o 14,90 dNm, o 15,00 dNm, o 15,20 dNm, o 15,40 dNm, 15,60 dNm a 15,80 dNm, o 16,00 dNm, o 16,20 dNm o 16,40 dNm, o 16,50 dNm, o 16,60 dNm, o 16,70 dNm, o 16,80 dNm, medido según ASTM D-5289; y/o

(ii) un ML de 0,450 dNm, o 0,475 dNm, o 0,500 dNm, o 0,525 dNm, o 0,550 dNm a 0,575 dNm, o 0,600 dNm, o 0,625 dNm, o 0,650 dNm, o 0,675 dNm o 0,700 dNm, medido según la norma ASTM D-5289; y/o

(iii) un MH-ML de 14,00 dNm, o 14,25 dNm, o 14,50 dNm, o 14,75 dNm, o 15,00 dNm a 15,25 dNm, o 15,50 dNm, o 15,75 dNm, o 16,00 dNm, o 16,25 dNm, medido según ASTM D-5289; y/o

(iv) un ts1 de 0,850 min., o 0,875 min., o 0,900 min., o 0,925 min., o 0,95 min., o 0,975 min. a 1,00 min., o 1,025 min., o 1,050 min., o 1,075 min., o 1,100 min., o 1,125 min., o 1,150 min., o 1,175 min; y/o

(v) a ts2 de 1,04 min., o 1,06 min., o 1,08 min., o 1,10 min., o 1,12 min., o 1,14 min., o 1,16 min., o 1,18 min. a 1,20 min., o 1,22 min, o 1,24 min., o 1,26 min., o 1,28 min., o 1,30 min., o 1,32 min., o 1,34 min., o 1,36 min., o 1,38 min., o 1,40 min.; y/o

(vi) un t₉₀ de 7,250 min., o 7,300 min., o 7,350 min., o 7,400 min., o 7,450 min. a 7,500 min., o 7,550 min., o 7,600 min., o 7,650 min., o 7,700 min., o 7,750 min., o 7,800 min.

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición

reticulada 3 y comprende al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco o las seis propiedades (i)-(vi).

En una realización, la composición reticulada se vulcaniza con aire caliente para formar el Artículo 1, Artículo 2 o Artículo 3 y el artículo comprende una, algunas o todas las siguientes propiedades:

(i) un H_{1714} de menos de 30, o menos de 25, o menos de 20, o menos de 15 a 10, o 8, o 6, o 5, o 4, o 3, o 2, o 1; y/o

5 (ii) un H_{1460} de 150 o 155 o 160 o 165 o 170 o 175 a 180 o 185 o 190 o 195 o 200; y/o

(iii) un grado de degradación de 0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,175 a 0,200, 0,225, 0,250, 0,275 o 0,300; y/o

(iv) una degradación relativa menor que un 15 %, o menor que un 10 %, o menor que un 5 %, o menor que un 3 % o menor que un 2 %.

10 En una realización, el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente es el Artículo 1, Artículo 2, o Artículo 3 y comprende al menos dos, o al menos tres, o las cuatro propiedades (i)-(iv).

En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y comprende una, algunas o todas las siguientes propiedades:

15 (i) un MH de 14,70 dNm, o 14,80 dNm, o 14,90 dNm, o 15,00 dNm, o 15,20 dNm, o 15,40 dNm, 15,60 dNm a 15,80 dNm, o 16,00 dNm, o 16,20 dNm o 16,40 dNm, o 16,50 dNm, o 16,60 dNm, o 16,70 dNm, o 16,80 dNm, medido según ASTM D-5289; y/o

(ii) un ML de 0,450 dNm, o 0,475 dNm, o 0,500 dNm, o 0,525 dNm, o 0,550 dNm a 0,575 dNm, o 0,600 dNm, o 0,625 dNm, o 0,650 dNm, o 0,675 dNm o 0,700 dNm, medido según la norma ASTM D-5289; y/o

(iii) un MH-ML de 14,00 dNm, o 14,25 dNm, o 14,50 dNm, o 14,75 dNm, o 15,00 dNm a 15,25 dNm, o 15,50 dNm, o 15,75 dNm, o 16,00 dNm, o 16,25 dNm, medido según ASTM D-5289; y/o

20 (iv) un ts_1 de 0,850 min., o 0,875 min., o 0,900 min., o 0,925 min., o 0,95 min., o 0,975 min. a 1,00 min., o 1,025 min., o 1,050 min., o 1,075 min., o 1,100 min., o 1,125 min., o 1,150 min., o 1,175 min.; y/o

(v) un ts_2 de 1,04 min., o 1,06 min., o 1,08 min., o 1,10 min., o 1,12 min., o 1,14 min., o 1,16 min., o 1,18 min. a 1,20 min., o 1,22 min., o 1,24 min., o 1,26 min., o 1,28 min., o 1,30 min., o 1,32 min., o 1,34 min., o 1,36 min., o 1,38 min., o 1,40 min.; y/o

25 (vi) un t_{90} de 7,250 min., o 7,300 min., o 7,350 min., o 7,400 min., o 7,450 min. a 7,500 min., o 7,550 min., o 7,600 min., o 7,650 min., o 7,700 min., o 7,750 min., o 7,800 min.,

y la composición se vulcaniza con aire caliente para dar lugar a un artículo reticulado que tiene algunas o todas las siguientes propiedades:

(vii) un H_{1714} menor que 30, o menor que 25, o menor que 20, o menor que 15 a 10, o 8, o 6, o 5, o 4, o 3, o 2, o 1;

30 (viii) un H_{1460} de 150 o 155 o 160 o 165 o 170 o 175 a 180 o 185 o 190 o 195 o 200;

(ix) un grado de degradación de 0,025, 0,050, 0,075, 0,100, 0,125, 0,150, 0,175 a 0,200, 0,225, 0,250, 0,275 o 0,300; y

(x) una degradación relativa menor que un 15 %, menor que un 10 %, menor que un 5 %, menor que un 3 % o menor que un 2 %.

35 En una realización, la composición reticulada es la Composición reticulada 1, Composición reticulada 2 o Composición reticulada 3 y comprende al menos dos, al menos tres, al menos cuatro, al menos cinco o las seis propiedades (i)-(vi) y el artículo reticulado vulcanizado con aire caliente comprende al menos uno, al menos dos, al menos tres, o las cuatro propiedades (vii)-(x).

40 El solicitante descubrió sorprendentemente que una composición de EAODM formada por (A) un EAODM, (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato, (C) un compuesto de TEMPO que tiene la estructura I como se divulga en la presente memoria, y (D) un peróxido, en el que la relación molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10, exhibe una buena reticulación y baja degradación. Específicamente, el solicitante descubrió que una composición que comprende, en base a peso total de la composición, (A) de un 70 % en peso a un 98 % en peso de interpolímero de etileno/propileno/dieno, (B) de un 0,5 % en peso a un 2,0 % en peso de isocianato que comprende al menos dos

45 grupos isocianato, (C) de un 0,5 % en peso a un 2,0 % en peso de un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I como se divulga en la presente memoria, y (D) de un 1,25 % en peso a un 1,75 % en peso de peróxido, en el que la proporción molar de grupos isocianato de componente (B) con respecto a grupos funcionales de componente (C) es de 0,80 a 1,10, exhibe una degradación relativa menor que un 20 %, menor que un 10 %, menor que un 5 %, menor que un 3 % o menor que un 2 %.

En una realización, el artículo está seleccionado entre perfiles, piezas moldeadas por inyección, juntas, piezas de automoción, materiales de construcción y edificación, componentes para calzado y tubos.

En una realización, el artículo es una pieza de automoción.

Parte experimental

5 I. Materiales utilizados

A1: un terpolímero de etileno/propileno/ENB que tiene una densidad de 0,88 g/cc medida según ASTM D792; y un contenido de etileno de un 70 % en peso medido según ASTM D3900; un contenido de ENB de un 4,9 % en peso medido según ASTM D6049; y una Viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 125 °C, ASTM D1646) de 25 medida según ASTM D6047 disponible como NORDEL IP 4725 de The Dow Chemical Company.

10 A2: un terpolímero de etileno/propileno/ENB que tiene una densidad de 0,88 g/cc medida según ASTM D792; un contenido de etileno de un 67 % en peso medido según ASTM D3900; un contenido de ENB de un 4,9 % en peso medido según ASTM D6047; y una Viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 125 °C, ASTM D1646) de 60 medida según ASTM D6047, disponible como NORDEL IP 4760 en The Dow Chemical Company.

15 B1: un poliisocianato alifático basado en diisocianato de hexametileno con un contenido de isocianato de un 23,5 +/- 0,5 % en peso medido según M105-11909; y una funcionalidad de isocianato de 3, disponible como Desmodur® N 3900 en Covestro.

B2: un diisocianato de metilen difenilo polimérico (MDI) con un peso molecular promedio de 340, una funcionalidad de 2,7, un contenido de isocianato de un 31,4 % en peso medido según ASTM D5155 y una funcionalidad de isocianato de 2,7, disponible como PAPI 27 en The Dow Chemical Company.

20 C1: 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxilo (un 97 % de pureza), que tiene un grupo hidroxilo (funcionalidad = 1), disponible como 4-hidroxi-TEMPO en Sigma-Aldrich.

D1: 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, disponible como LUPEROX® 101 en Arkema.

Mezclador 1: Mezclador Haake PolyLab OS (69 ml de volumen).

Mezclador 2: Amasador de tipo experimental a presión SYD-2L (mezclador Banbury).

25 Molino de rodillos: Tipos de molino de dos rodillos LabTech LRM-S-200/O.

Prensa: Prensa hidráulica de laboratorio LabTech LP-S-50/ASTM.

FT-IR: Espectrómetro Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR con ATR de rebote único con cristal de diamante.

II. Preparación de Lámina Pre-impregnada Moldeada por Compresión

A. Composición de recipiente único (CS1-CS5 e IE1-IE2)

30 El mezclador Haake se precalienta y equilibra a 100 °C. Se añaden el interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (A1), componente de isocianato (B1), TEMPO (C1) y peróxido (D1) en las cantidades descritas en la Tabla 1. Los componentes se mezclan a 35 revoluciones por minuto (rpm) a 100 °C durante 4 minutos para formar la mezcla final. La mezcla se retira del mezclador Haake y se prensa en frío para dar lugar a una lámina. La lámina polimérica (lámina preimpregnada) se procesa adicionalmente hasta un espesor de 1 mm a través de un molino de dos rodillos a 75 °C.

35 B. Proceso de dos etapas (IE3-IE4)

El lote maestro se prepara añadiendo el interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (A2) y el compuesto de TEMPO (C1) al mezclador Banbury en las cantidades descritas en la Tabla 2. Los componentes se mezclan a 50 °C a 35 rpm a atmósfera ambiente. Cuando la temperatura alcanza los 80 °C (se genera calor a partir de la mezcla y/o reacción), se añade el componente de isocianato (B2) en la cantidad que se describe en la Tabla 2. Los componentes se mezclan de forma continua en atmósfera durante otros 15 minutos y se enfrían a temperatura ambiente. No se aprecia señal en el análisis IR a ~2275 cm⁻¹, lo que indica una conversión muy elevada de la funcionalidad de isocianato. Un pico ancho alrededor de 1730-1650 cm⁻¹ es la correspondiente franja de carbonil uretano libre y carbonil uretano con enlace de hidrógeno.

45 El mezclador Haake se precalienta y se equilibra a 100 °C. Se añaden el interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno (A1), el lote maestro y peróxido (D1) en las cantidades descritas en la Tabla 1. Los componentes se mezclan a 35 rpm a 100 °C durante 4 minutos para formar la mezcla final. La mezcla se retira del mezclador y se prensa en frío para dar lugar a láminas. La lámina polimérica (lámina preimpregnada) se procesa adicionalmente hasta un espesor de 1 mm mediante un molino de dos rodillos a 75 °C.

La relación molar de los grupos isocianato de componente (B1) o (B1+B2), dependiendo, con respecto a los grupos

funcionales de componente (C1), tanto para los ejemplos de compuestos de recipiente único como para los ejemplos de procesos de dos etapas, se calcula usando la ecuación:

$$\text{relación molar} = \frac{\frac{W_{\text{isocianato total}}}{42} \times \% \text{ en peso de isocianato}}{\frac{W_{\text{TEMPO}}}{MW_{\text{TEMPO}}} \times \text{funcionalidad}_{\text{TEMPO}}}$$

5 en la que $W_{\text{isocianato total}}$ es el peso total de compuesto o polímero de isocianato, 42 es el peso molecular de un solo grupo isocianato, % en peso de isocianato es el porcentaje en peso de la funcionalidad de isocianato, W_{TEMPO} es el peso de la molécula de TEMPO, MW_{TEMPO} es el peso molecular del compuesto de TEMPO y $\text{funcionalidad}_{\text{TEMPO}}$ es la funcionalidad del compuesto de TEMPO.

10 Por ejemplo, con respecto a IE1, el peso total de isocianato utilizado es 1 g, el porcentaje en peso de la funcionalidad de isocianato es un 23,5 %, el peso del compuesto de TEMPO utilizado es 1 g, el peso molecular del compuesto de TEMPO es 172 g, y la funcionalidad del compuesto de TEMPO es 1. La relación se calcula de la siguiente manera:

$$\text{relación molar} = \frac{\frac{W_{\text{isocianato total}}}{42} \times \% \text{ en peso de isocianato}}{\frac{W_{\text{TEMPO}}}{MW_{\text{TEMPO}}} \times \text{funcionalidad}_{\text{TEMPO}}} = \frac{\frac{1}{42} \times 23,5}{\frac{1}{172} \times 1} = \frac{23,5}{42} = 0,96$$

Tabla 1: Formulaciones de Muestras Comparativas (CS) y Ejemplos de la Invención (IE)

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	IE1	IE2	IE3	IE4
A1 (% en peso)	98,5	97,5	97,5	95,5	95,5	96,5	97,5	84,7	71,4
B1 (% en peso)		1,0		1,0	2,0	1,0	0,5		
C1 (% en peso)			1,0	2,0	1,0	1,0	0,5		
D1 (% en peso)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
MB1 (% en peso)								13,8	27,1
Total (% en peso)	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Relación molar de grupos de isocianato de componente (B1) o (B1 + B2) con respecto a grupos funcionales de componente (C1)	N / A	N / A	0	0,48	1,92	0,96	0,96	1,01	1,01
CS = muestra comparativa; IE = ejemplo de la invención; NA = no aplica									

Tabla 2: Formulación de Lote Maestro (MB1)

Componente	Cantidad (% en peso)
A2	87,5
B2	5,5
C1	7,0
Relación molar de grupos de isocianato de componente (B2) con respecto a grupos funcionales de componente (C1)	1,01/1

C. Preparación de Discos Moldeados por Compresión

Cada lámina preimpregnada (18 g) se coloca en un molde de acero (150 mm × 100 mm × 1 mm). La prensa hidráulica se precalienta a 130 °C. El molde de acero se transfiere a la prensa, se desgasifica (10 MPa) seis veces a 130 °C y se prensa en caliente con una presión de 10 MPa a 130 °C durante 1 minuto. A continuación, el molde de acero se

prensa en frío (enfriamiento por agua - circulación con la prensa) con 10 MPa durante 5 minutos. La lámina preimpregnada de la muestra de ensayo resultante es una lámina moldeada por compresión que tiene unas dimensiones de 150 mm × 100 mm × 1 mm.

- 5 Se miden las propiedades de curado MDR de cada formulación expuesta en la Tabla 1 según ASTM D-5289 y se registran en la Tabla 3 a continuación.

Tabla 3: Propiedades MDR de CS1-5 y IE1-4

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	IE1	IE2	IE3	IE4
Relación molar de grupos isocianato de componente (B1) o (B1 + B2) con respecto a grupos funcionales de componente (C1)	N / A	N / A	0	0,48	1,92	0,96	0,96	1,01	1,01
HM (dNm)	16,74	9,89	18,2	13,51	5,95	14,87	15,8	16,61	14,80
ML (dNm)	0,60	0,6	0,64	0,42	0,48	0,52	0,48	0,61	0,69
MH-ML (dNm)	16,14	9,43	17,56	13,09	5,49	14,35	15,32	16,00	14,11
ts1 (min.)	0,47	1,94	0,44	0,97	3,11	1,1	0,87	0,857	1,167
ts2 (min.)	0,60	2,48	0,58	1,16	4315	1,38	1,05	1,041	1,385
t90 (min.)	6,92	8,74	7,13	7,35	9,13	7,77	7,79	7,320	7,429
CS = muestra comparativa; IE = ejemplo inventivo									

III. Vulcanización con aire caliente

- 10 Se precalienta un horno de convección caliente y se equilibra a 200 °C en atmósfera ambiente. Las láminas preimpregnadas moldeadas por compresión se transfieren al horno y se mantienen a 200 °C durante 15 minutos con convección de aire caliente para la vulcanización. A continuación, las muestras de ensayo vulcanizadas se retiran y se enfrían a temperatura ambiente.

- 15 Se determina la degradación de las muestras vulcanizadas con aire caliente mediante análisis FTIR-ATR como se ha descrito anteriormente, y se determina la adherencia de superficie de las muestras mediante el ensayo de dedo. Los resultados se presentan en la Tabla 4, a continuación y en la Figura 1.

Tabla 4: Resultados del Ensayo FTIR-ATR y de Dedo

	CS1	CS2	CS3	CS4	CS5	IE1	IE2	IE3	IE4
H ₁₇₁₄	190	181	110	23	18	29	53	4	7
H ₁₄₆₀	120	124	108	96	203	200	181	154	154
D	1,583	1,46	1,019	0,24	0,089	0,145	0,293	0,026	0,045
RD	100 %	92 %	64 %	15 %	6 %	9 %	18 %	1,6 %	2,8 %
Calificación del Ensayo de Dedo	1	1	1	2	3	3	2	3	3
CS = muestra comparativa; IE = ejemplo de la invención									

- 20 La muestra comparativa 1 (CS1) es la muestra de control que tiene una formulación de únicamente interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno y peróxido (sin compuesto de isocianato ni compuesto de TEMPO). Como se muestra en la Tabla 4, CS1 tiene una superficie muy adherente y una degradación significativa (degradación 1,583). La comparación de CS1 con CS2 y CS3 muestra que la introducción de un componente de isocianato y un componente de TEMPO no mejora la adherencia de superficie y solo mejora marginalmente la degradación de las muestras vulcanizadas con aire caliente.

Como se muestra en CS4-5 e IE1-4, el uso de un componente de isocianato y un componente de TEMPO de manera

- conjunta mejora la degradación durante la vulcanización con aire caliente, y CS4-5 e IE1-4 tienen una degradación relativa menor que un 20 %. Sin embargo, cuando la relación de la cantidad molar de funcionalidad de hidroxilo en el componente de TEMPO con respecto a la cantidad molar de funcionalidad de isocianato de componente de isocianato es menor que 0,8 (CS4) o mayor que 1,1 (CS5), la densidad de reticulación disminuye de forma significativa. Por ejemplo, CS4 tiene una relación de funcionalidad TEMPO/isocianato de 0,53 y un MH-ML de 13,09 dNm y CS5 tiene una relación de funcionalidad TEMPO/isocianato de 1,93 y un MH-ML de 5,49.
- Por el contrario, cuando la relación entre la cantidad molar de funcionalidad de hidroxilo del componente de TEMPO con respecto a la cantidad molar de funcionalidad de isocianato del componente de isocianato está entre 0,8 y 1,1, los ejemplos muestran un excelente equilibrio entre la densidad de reticulación y la estabilidad superficial durante la vulcanización con aire caliente. Cada uno de los ejemplos de la invención tiene un índice de adherencia de superficie de 2 ó 3, una degradación relativa menor que un 20 % y un MH-ML mayor que 14,00 dNm.
- Una comparación de IE1 e IE2 con IE3 e IE4 muestra que la adición del componente de isocianato y el componente de TEMPO al interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno en forma de lote maestro, en lugar de usar un proceso de un etapa única, no afecta a la densidad de reticulación o estabilidad de superficie.
- Se pretende específicamente que la presente descripción no se limite a las realizaciones e ilustraciones contenidas en la misma, sino que incluya formas modificadas de esas realizaciones que incluyen partes de las realizaciones y combinaciones de elementos de diferentes realizaciones que entran dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones.

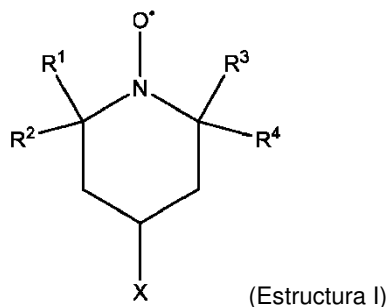
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

(A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno;

(B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato;

5 (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en OH y NH₂; y

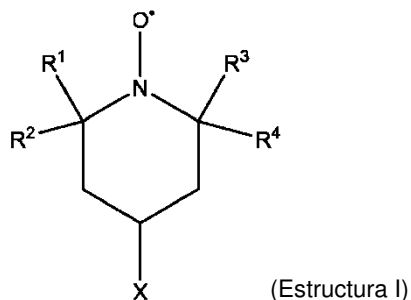
(D) un peróxido;

10 en el que la relación molar de grupos isocianato de Componente (B) con respecto a grupos funcionales de Componente (C) es de 0,80 a 1,10.

2. Una composición que comprende:

(A) un interpolímero de etileno/alfa-olefina/dieno;

15 una segunda composición que comprende una mezcla de reacción que comprende (B) un isocianato que comprende al menos dos grupos isocianato y (C) un compuesto de TEMPO que tiene la Estructura I



en la que R¹, R², R³ y R⁴ están seleccionados cada uno independientemente entre H y grupos alquilo C₁-C₆ y X es un grupo funcional seleccionado entre el grupo que consiste en OH o NH₂; y

(D) un peróxido,

20 en el que donde la relación molar de grupos isocianato de Componente (B) con respecto a grupos funcionales de Componente (C) es de 0,80 a 1,10.

3. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el isocianato tiene una funcionalidad de isocianato de más de 2 a 4.

4. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ son iguales.

25 5. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que X es OH.

6. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el compuesto de TEMPO es 4-hidroxi-TEMPO.

7. La composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la relación molar de grupos funcionales de Componente (B) con respecto a grupos funcionales de Componente (C) es de 0,95 a 1,05.

8. Una composición reticulada formada a partir de la composición de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la

que la composición reticulada se vulcaniza con aire caliente.

9. Un artículo que comprende al menos un componente formado a partir de la composición de la reivindicación 8.

5 10. El artículo de la reivindicación 9, en el que el artículo está seleccionado entre el grupo que consiste en un perfil, pieza moldeada por inyección, junta, pieza de automoción, material de edificación, material de construcción, componente para calzado y tubo.

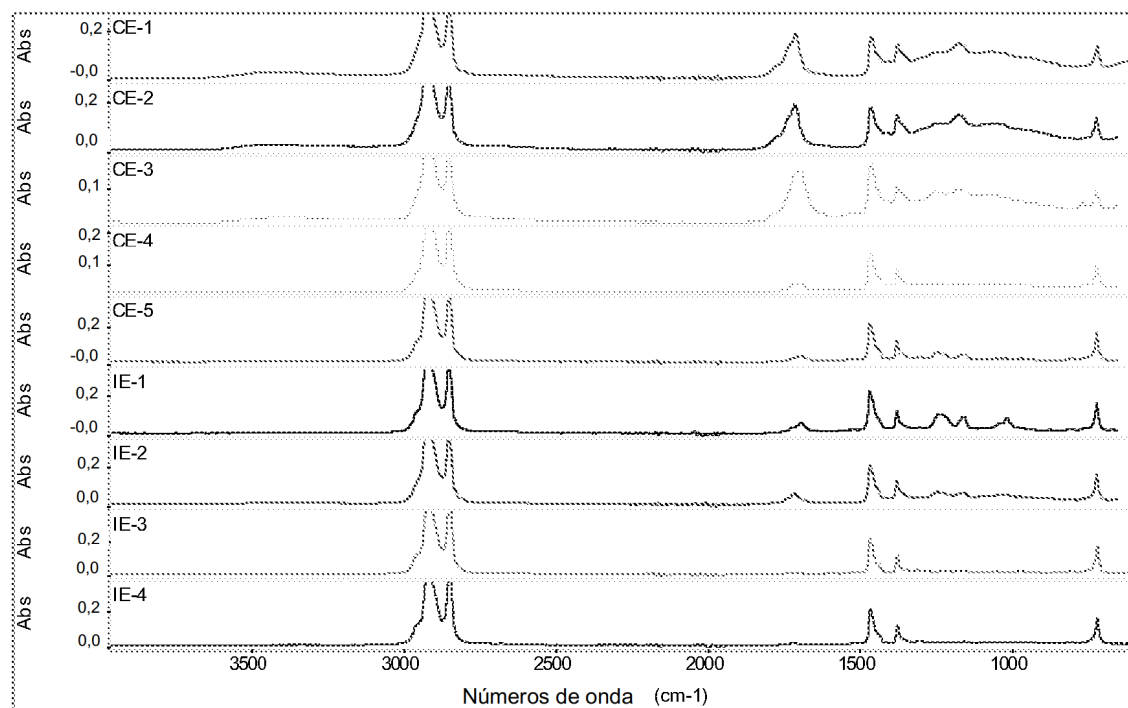


FIGURA 1