

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 124**

51 Int. Cl.:

C08F 210/02 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

C08K 5/57 (2006.01)

C09J 123/08 (2006.01)

C09D 123/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.10.2018 PCT/IB2018/001152**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.05.2019 WO19086948**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.10.2018 E 18863798 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2024 EP 3694895**

54 Título: **Material sustitutivo del caucho compuesto por terpolímeros**

30 Prioridad:

11.10.2017 EP 17195944

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

08.11.2024

73 Titular/es:

BOREALIS AG (100.0%)

Trabrennstrasse 6-8

1020 Vienna, AT

72 Inventor/es:

ODERKERK, JEROEN;

RUSKEENIEMI, JARI-JUSSI;

PRIETO, OSCAR;

HELLSTRÖM, STEFAN;

PIEL, TANJA y

MILEVA, DANIELA

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 986 124 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

Material sustitutivo del caucho compuesto por terpolímeros

5 **SECTOR TÉCNICO**

La presente invención se refiere a una composición de poliolefina que comprende un terpolímero que comprende una poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables y un comonomero polar, un catalizador de reticulación y un compuesto que contiene silicio. Además, la presente invención se refiere a un método de fabricación de un sello climático que comprende la composición de poliolefina, y al sello climático que comprende la composición de poliolefina. Además, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una membrana para techos que comprende la composición de poliolefina, y a la membrana para techos que comprende la composición de poliolefina. Además, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una suela de zapato que comprende la composición de poliolefina, y a la suela de zapato que comprende la composición de poliolefina. Finalmente, la presente invención se refiere a un método de fabricación de una manguera que comprende la composición de poliolefina, y a la manguera que comprende la composición de poliolefina.

20 **ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR**

EPDM (caucho de etileno propileno dieno monómero) es el caucho más comúnmente utilizado en aplicaciones de sellado. El EPDM es un material muy versátil, ya que un compuesto de EPDM típico puede constar de más de 15 ingredientes. Sin embargo, la manipulación y el procesamiento de EPDM requieren muchas etapas y son un proceso que consume mucha mano de obra y energía. Esta es una de las razones del creciente interés por los materiales basados en poliolefina con propiedades de caucho. De hecho, en muchas aplicaciones se pueden utilizar polímeros blandos y reticulables en lugar de EPDM u otros cauchos clásicos.

Para lograr una reticulación controlada de poliolefinas, se puede utilizar una poliolefina injertada con silanos como material de partida, seguida de una reticulación utilizando un catalizador de condensación. La obtención de una poliolefina injertada es un proceso de dos etapas, en donde el plastómero se polimeriza en una primera etapa de procesamiento y se injerta en una segunda etapa de procesamiento. Otra opción para obtener poliolefina derivada de silano es mediante polimerización radical de etileno y vinil silano, en donde la funcionalidad silano se forma ya en la etapa de polimerización, lo que hace que el proceso sea eficiente en términos de tiempo y coste. Además, el material polimerizado radicalmente tiene una estabilidad de almacenamiento mejorada, ya que no hay "espaciador" entre la cadena principal y los grupos silano, lo que impide la hidrólisis del grupo éster por la humedad.

La dureza de un material puede definirse como la resistencia de un material a la indentación. Shore A es una de varias medidas de la dureza de un material. Cuanto mayor sea el valor Shore A, más duro será el material. Los materiales de sellado comúnmente utilizados en la industria automotriz o de la construcción tienen un Shore A de aproximadamente 70. Cuanto menor sea el Shore A original, más rellenos u otros materiales se pueden añadir para obtener la mezcla final. Para disminuir el Shore A en los copolímeros de etileno-vinil silano, se puede utilizar un tercer comonomero, por ejemplo, acrilato.

La elasticidad es una de las propiedades más importantes de los materiales similares al caucho. Normalmente se mide como deformación por compresión a diferentes temperaturas. Cuanto menor sea la compresión, mejor será la elasticidad.

El documento de Patente WO2016/041946 divulga una composición polimérica que comprende un polímero de etileno con un comonomero que tiene unidades que contienen grupos silano y un aditivo que es un compuesto orgánico con al menos una fracción amina. La composición inventiva muestra una reticulación extremadamente lenta del grupo o grupos silano a temperatura ambiente y una reticulación muy eficiente a temperaturas elevadas.

El documento de Patente EP2841493 describe una composición polimérica retardante de llama que comprende un terpolímero reticulable que comprende unidades de monómero de etileno, un grupo silano que contiene unidades de comonomero y unidades de comonomero que comprenden un grupo polar; un relleno de carbonato metálico y un fluido o goma de silicona.

El documento de Patente WO2000/068314 describe una composición de polímero elastomérico que comprende un terpolímero de etileno-alquil (met)acrilato-silano insaturado reticulable que tiene un contenido de alquil (met)acrilato de más de 5 moles % y un MFR₂ a 190 °C, determinado de acuerdo con la norma ISO 1133, condición D, de al menos 0,1 g/10 min. Después de haber sido reticulada, la composición tiene un fraguado en caliente, determinado según IEC-811, inferior al 400 %.

El documento de Patente WO2012/046456 divulga un material encapsulante para una célula solar que contiene un copolímero de etileno/alfa-olefina que satisface los siguientes requisitos (a1) a (a4): (a1) la relación de contenido de unidades estructurales derivadas de etileno es de 80 a 90 % molar y la relación de contenido de unidades estructurales derivadas de alfa-olefina que tienen de 3 a 20 átomos de carbono es de 10 a 20 % molar; (a2) MFR es de 10 a 50 g/10 minutos medido en las condiciones de una temperatura de 190 grados centígrados y una carga de 2,16 kg de acuerdo con ASTM D1238; (a3) la densidad es de 0,865 a 0,884 g/cm³ medido de acuerdo con ASTM D1505; y (a4) la dureza Shore A es de 60 a 85 medido de acuerdo con ASTM D2240.

5

10 Por lo tanto, existe la necesidad de utilizar material en aplicaciones de sellado que combine alta elasticidad y valores bajos a medios de Shore A. El material además debe ser reticulable a temperatura ambiente y/o tener una velocidad de reticulación rápida a temperaturas elevadas.

15 CARACTERÍSTICAS DE LA INVENCION

15

La invención se detalla en el conjunto de reivindicaciones adjunto. La presente invención se refiere a una composición de poliolefina, comprendiendo la composición: un terpolímero que comprende

20

(A) una poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables, en donde la poliolefina reticulable comprende un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables, y

(C) un comonomero polar, en donde el comonomero polar se selecciona entre (met)acrilato de alcoholes que tienen 1-4 átomos de carbono,

25

en donde el comonomero polar (C) está presente en una cantidad de 5-35 % en peso basado en la cantidad total del terpolímero, en donde la composición de poliolefina comprende además:

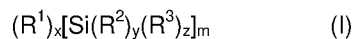
(B) un catalizador de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 6 % en peso de la composición total, y

30

(D) un compuesto que contiene silicio en una cantidad de 0,001 a 3 % en peso de la composición total.

El compuesto que contiene silicio (D) utilizado en la composición de la presente invención tiene la fórmula general

35



en donde

40

R¹, que puede ser igual o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si m = 2, es un residuo hidrocarbilo bifuncional que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

45

R², que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R³ es -R⁴SiR¹_pR²_q, donde

p es de 0 a 3, preferentemente de 0 a 2,

50

q es de 0 a 3, preferentemente de 1 a 3,

con la condición de que p + q sea 3, y

55

R⁴ es -(CH₂)_rY_s(CH₂)_t donde r y t son independientemente de 1 a 3, s es 0 o 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado entre -O-, -S-, -SO-, -SO₂-, -NH-, -NR¹- o -PR¹-, donde R¹ y R² son como se definieron previamente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 o 1, con la condición de que x+y+z=4;

60

y m = 1 o 2.

Preferentemente, el compuesto que contiene silicio (D) tiene una alta compatibilidad con la composición de poliolefina de la invención, lo que significa que incluso después del tratamiento de la composición a temperatura elevada durante varias horas, la mayor parte del compuesto que contiene silicio (D) no se volatiliza de la composición. La compatibilidad del compuesto (D) se puede ajustar mediante la selección adecuada, especialmente, del grupo R¹, que debe elegirse suficientemente grande y no polar.

65

Más particularmente, el compuesto que contiene silicio (D), preferentemente, es compatible con la composición en la medida en que, cuando ha estado presente en la composición en una cantidad inicial correspondiente a 0,060 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición, después de un almacenamiento a 60 °C durante 74 h en aire todavía está presente en la composición al menos en una cantidad correspondiente a 0,035 moles de grupos hidrolizables por 1000 g de composición.

En la fórmula (I) para el compuesto (D), R^1 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, puede ser un grupo alquilo, arilalquilo, alquilarilo o arilo que contiene de 1 a 40 átomos de carbono, con la condición de que si está presente más de un grupo R^1 el número total de átomos de carbono de los grupos R^1 sea como máximo 60. Además, R^1 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, puede ser un grupo alquilo C6 a C22 lineal o ramificado, preferentemente es un grupo alquilo C8 a C20.

Además, en la fórmula (I) para el compuesto (D), R^2 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, puede ser un grupo alcoxi, ariloxi, alquilariloxi o arilalquilo que contiene de 1 a 15 átomos de carbono, con la condición de que si está presente más de un grupo R^2 el número total de átomos de carbono en las fracciones alquilo de los grupos R^2 sea como máximo 40. R^2 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, puede ser un alcoxi C1 a C10 lineal o ramificado, más preferentemente es un alcoxi C1 a C8, aún más preferentemente un alcoxi C1 a C4, y lo más preferentemente es un grupo metoxi, etoxi, propoxi o 1-butoxi.

Las fracciones alquilo de R^1 y R^2 pueden ser lineales o ramificadas. R^1 y R^2 pueden comprender sustituyentes heteroátomos, sin embargo, preferentemente, R^1 y R^2 están libres de cualquier heteroátomo.

La composición de poliolefina de la invención comprende el compuesto (D) en una cantidad de 0,001 a 3 % en peso de la composición total, preferentemente en una cantidad de 0,01 a 2,5 % en peso de la composición total.

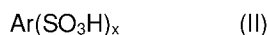
El compuesto que contiene silicio (D) se puede añadir a la composición de poliolefina en forma pura, como un masterbatch, en donde el compuesto (D) se dispersa en una matriz de polímero o a través de un masterbatch que comprende el catalizador de reticulación (B).

El compuesto que contiene silicio (D) puede actuar como retardador de la combustión.

El catalizador de reticulación (B) de la composición de poliolefina puede ser un ácido de Brønsted, es decir, es una sustancia que actúa como donante de protones. Dichos ácidos de Brønsted pueden comprender ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico y ácido clorhídrico, y ácidos orgánicos tales como ácido cítrico, ácido esteárico, ácido acético, ácido sulfónico y ácidos alcanóicos como ácido dodecanoico, o un precursor de cualquiera de los compuestos mencionados. Preferentemente, el ácido de Brønsted es un ácido sulfónico, más preferentemente un ácido sulfónico orgánico.

Aún más preferentemente, el ácido de Brønsted es un ácido sulfónico orgánico que comprende 10 átomos de C o más, más preferentemente 12 átomos de C o más, y lo más preferentemente 14 átomos de C o más, comprendiendo además el ácido sulfónico al menos un grupo aromático que puede ser, por ejemplo, un grupo benceno, naftaleno, fenantreno o antraceno. En el ácido sulfónico orgánico, pueden estar presentes uno, dos o más grupos de ácido sulfónico, y el o los grupos de ácido sulfónico pueden estar unidos a un grupo no aromático, o preferentemente a un grupo aromático, del ácido sulfónico orgánico.

Además, el ácido sulfónico orgánico aromático comprende el elemento estructural:



donde Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido o no sustituido, y x es al menos 1.

El catalizador de reticulación de ácido sulfónico aromático orgánico puede comprender la unidad estructural según la fórmula (II) una o varias veces, por ejemplo dos o tres veces. Por ejemplo, dos unidades estructurales según la fórmula (II) pueden estar unidas entre sí a través de un grupo puente tal como un grupo alquileo.

Ar puede ser un grupo arilo que está sustituido con al menos un grupo hidrocarbilo C4 a C30, más preferentemente un grupo alquilo C4 a C30.

El grupo arilo Ar es preferentemente un grupo fenilo, un grupo naftaleno o un grupo aromático que comprende tres anillos fusionados como el fenantreno y el antraceno.

Preferentemente, en la fórmula (II) x es 1, 2 o 3, y más preferentemente x es 1 o 2.

Además, preferentemente el compuesto utilizado como catalizador de reticulación de ácido sulfónico aromático orgánico tiene de 10 a 200 átomos de C, más preferentemente de 14 a 100 átomos de C.

En una realización preferente, Ar es un grupo arilo sustituido con hidrocarbilo y el compuesto total contiene de 14 a 28 átomos de carbono, y aún más preferente, el grupo Ar es un anillo de benceno o naftaleno sustituido con hidrocarbilo, conteniendo el radical o radicales hidrocarbilo de 8 a 20 átomos de carbono en el caso del benceno y de 4 a 18 átomos en el caso del naftaleno.

Se prefiere además que el radical hidrocarbilo sea un sustituyente alquilo que tenga de 10 a 18 átomos de carbono y se prefiere aún más que el sustituyente alquilo contenga 12 átomos de carbono y se seleccione entre dodecilo y tetrapropilo. Debido a la disponibilidad comercial, lo más preferente es que el grupo arilo sea un grupo sustituido con benceno con un sustituyente alquilo que contenga 12 átomos de carbono.

Los compuestos más preferentes actualmente son el ácido dodecibencenosulfónico y el ácido tetrapropilbencenosulfónico.

El catalizador de reticulación también puede ser precursor del compuesto de ácido sulfónico, incluidas todas sus realizaciones preferentes mencionadas, es decir, un compuesto que se convierte por hidrólisis en dicho compuesto. Un precursor de este tipo es, por ejemplo, el anhídrido de ácido de un compuesto de ácido sulfónico, o un ácido sulfónico al que se le ha proporcionado un grupo protector hidrolizable, como por ejemplo un grupo acetilo, que puede eliminarse por hidrólisis.

El catalizador de reticulación de ácido sulfónico se puede seleccionar entre los descritos en EP 1 309 631 y EP 1 309 632, a saber:

a) un compuesto seleccionado del grupo de

(i) un ácido naftaleno monosulfónico alquilado sustituido con 1 a 4 grupos alquilo, en donde cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 carbonos, siendo cada grupo alquilo el mismo o diferente y en donde el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el rango de 20 a 80 carbonos;

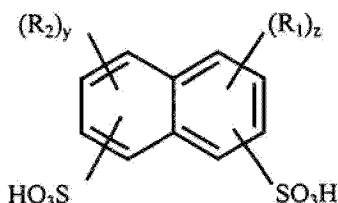
(ii) un ácido arilalquilsulfónico en donde el arilo es fenilo o naftilo y está sustituido con 1 a 4 grupos alquilo en donde cada grupo alquilo es un alquilo lineal o ramificado con 5 a 40 carbonos y cada grupo alquilo es igual o diferente y en donde el número total de carbonos en los grupos alquilo está en el rango de 12 a 80;

(iii) un derivado de (i) o (ii) seleccionado del grupo que consiste en un anhídrido, un éster, un acetilato, un éster bloqueado con epoxi y una sal de amina del mismo que es hidrolizable al ácido alquilnaftalenomonosulfónico correspondiente o al ácido arilalquilsulfónico;

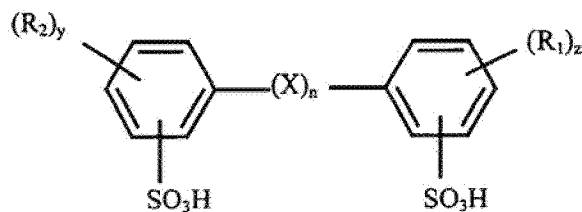
(iv) una sal metálica de (i) o (ii) en donde el ion metálico se selecciona del grupo que consiste en cobre, aluminio, estaño y zinc; y

b) un compuesto seleccionado del grupo de

(i) un ácido aril disulfónico alquilado seleccionado del grupo que consiste en la estructura (III):



y la estructura (IV):



donde cada uno de R_1 y R_2 es el mismo o diferente y es un grupo alquilo lineal o ramificado con 6 a 16 carbonos, y es de 0 a 3, z es de 0 a 3 con la condición de que $y + z$ sea de 1 a 4, n es de 0 a 3, X es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en $-C(R_3)(R_4)-$, donde cada uno de R_3 y R_4 es H o independientemente un grupo alquilo lineal o ramificado de 1 a 4 carbonos y n es 1; $-C(=O)-$ donde n es 1; $-S-$, donde n es de 1 a 3 y $-S(O)_2-$, donde n es 1; y

(ii) un derivado de (i) seleccionado del grupo que consiste en anhídridos, ésteres, ésteres de ácido sulfónico bloqueados con epoxi, acetilatos y sales de amina de los mismos que es hidrolizable al ácido aril disulfónico alquilado, junto con todas las realizaciones preferentes de esos ácidos sulfónicos como se describe en las Patentes Europeas mencionadas.

Otro catalizador de reticulación que puede utilizarse según la presente invención es un catalizador de estaño. El catalizador de estaño puede estar en forma de diacetilacetato de dioctilestaño y dibutilestaño dilaurato

En la composición de poliolefina según la invención, el catalizador de reticulación está presente en una cantidad de 0,0001 a 6 % en peso, preferentemente de 0,001 a 6 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,02 a 5 % en peso.

El catalizador de reticulación se puede añadir a la poliolefina que contiene un grupo silano combinando el polímero con un denominado "masterbatch", en el que el catalizador y, opcionalmente, otros aditivos están contenidos en una matriz de polímero, por ejemplo, poliolefina, en forma concentrada.

El polímero matriz puede ser una poliolefina, más preferentemente un polietileno, que puede ser un homopolímero o copolímero de etileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad o copolímero de polietileno-metil-etil-butil-acrilato que contiene entre 1 y 50 % en peso del acrilato, y mezclas de los mismos.

Como se ha indicado, en el masterbatch los compuestos que se van a añadir a la poliolefina que contiene el grupo silano están contenidos en forma concentrada, es decir, en una cantidad mucho mayor que en la composición final.

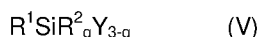
El masterbatch comprende preferentemente catalizador de reticulación (B) en una cantidad de entre 0,3 y 6 % en peso, más preferentemente entre 0,7 y 3,5 % en peso.

El masterbatch se puede procesar con el polímero que contiene el grupo silano en una cantidad de entre 1 y 10 % en peso, más preferentemente entre 2 y 8 % en peso.

La composición de la presente invención comprende una poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables (A). La poliolefina reticulable comprende, preferentemente consiste en, un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables.

Los grupos silano hidrolizables se pueden introducir en la poliolefina mediante copolimerización de, por ejemplo, monómeros de etileno con comonómeros que contienen grupos silano, una técnica bien conocida en el estado de la técnica.

Preferentemente, la poliolefina que contiene el grupo silano se ha obtenido por copolimerización. En el caso de poliolefinas, preferentemente polietileno, la copolimerización se lleva a cabo preferentemente con un compuesto de silano insaturado representado por la fórmula



donde

R^1 es un grupo hidrocarbilo, hidrocarbiloxi o (met)acriloxi etilénicamente insaturado,

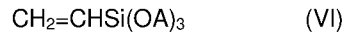
R^2 es un grupo hidrocarbilo alifático saturado,

Y que puede ser igual o diferente, es un grupo orgánico hidrolizable y

q es 0, 1 o 2.

Ejemplos especiales del compuesto de silano insaturado son aquellos en los que R¹ es vinilo, alilo, isopropenilo, butenilo, ciclohexanilo o gamma-(met)acriloxipropilo; Y es metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi o un grupo alquilo o arilamino; y R², si está presente, es un grupo metilo, etilo, propilo, decilo o fenilo.

Un compuesto de silano insaturado preferente está representado por la fórmula



donde A es un grupo hidrocarbilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono.

Los compuestos más preferentes son vinil trimetoxisilano, vinil bismetoxietoxisilano, vinil trietoxisilano, gamma-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, gamma(met)acriloxipropiltriethoxisilano y vinil triacetoxisilano.

La poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables (A) puede contener entre un 0,001 y un 15 % en peso del compuesto de silano, preferentemente entre un 0,01 y un 5 % en peso, más preferentemente entre un 1 y un 3 % en peso del compuesto de silano.

La copolimerización de la olefina, por ejemplo etileno, y el compuesto de silano insaturado se puede llevar a cabo en cualquier condición adecuada dando como resultado la copolimerización de los dos monómeros.

La composición de poliolefina según la presente invención comprende además un comonomero polar (C). Un comonomero polar (C) de este tipo se puede seleccionar entre: (met)acrilato de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono, tales como metil(met)acrilato.

Los comonomeros especialmente preferentes son el acrilato de butilo, el acrilato de etilo y el acrilato de metilo.

El contenido del comonomero polar (C) según la presente invención es de 5-35 % en peso, preferentemente de 19-32 % en peso, más preferentemente de 20-31 % en peso y lo más preferentemente de 21-30 % en peso basado en la cantidad total del terpolímero.

El terpolímero según la presente invención puede comprender otros comonomeros.

Se pueden utilizar en combinación dos o más de dichos compuestos olefinicamente insaturados. El término "ácido (met)acrílico" pretende abarcar tanto el ácido acrílico como el ácido metacrílico.

La composición de poliolefina según la invención puede contener además diversos aditivos, tales como termoplásticos miscibles, antioxidantes, estabilizadores adicionales, cargas, agentes colorantes y agentes espumantes.

En el documento de Patente EP 1 254 923 se describen posibles antioxidantes. Estos antioxidantes son especialmente adecuados para la estabilización de poliolefinas que contienen grupos silano hidrolizables que están reticulados con un catalizador de reticulación, en particular un catalizador de reticulación ácido. Otros antioxidantes preferentes se describen en WO2005003199A1. El antioxidante puede estar presente en la composición en una cantidad de 0,01 a 3 % en peso, más preferentemente de 0,05 a 2 % en peso y, lo más preferentemente, de 0,08 a 1,5 % en peso.

Además, la composición de poliolefina puede incluir opcionalmente uno o más rellenos, tales como rellenos de refuerzo que pueden agregarse al elastómero de poliolefina reticulable con silano, que incluyen fibras de vidrio, fibras de aramida cortas, nanocables de carbono, nanotubos de carbono, nano sílice, nano arcillas, grafeno, nano plaquetas y variedades de alótropos de carbono.

En algunos aspectos, el o los rellenos pueden incluir óxidos metálicos, hidróxidos metálicos, carbonatos metálicos, sulfatos metálicos, silicatos metálicos, arcillas, talcos, negro de carbón y sílices.

Dependiendo de la aplicación y/o propiedades deseadas, estos materiales pueden ser ahumados o calcinados.

El o los rellenos pueden estar presentes en una cantidad de más de 0 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, incluyendo de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, y de aproximadamente 3 % en peso a aproximadamente 10 % en peso.

El elastómero de poliolefina reticulado con silano y/o los respectivos artículos formados también pueden incluir ceras (por ejemplo, ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de HDPE, ceras de LDPE, ceras degradadas térmicamente, ceras de polietileno de subproducto, ceras de Fischer-Tropsch opcionalmente oxidadas y ceras funcionalizadas). En algunas realizaciones, la(s) cera(s) están presentes en una cantidad de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso.

Las resinas adhesivas (por ejemplo, hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos modificados, terpenos, terpenos modificados, terpenos hidrogenados, colofonias, derivados de colofonias, colofonias hidrogenadas y mezclas de los mismos) también pueden incluirse en el elastómero/mezcla de poliolefina reticulante de silano. Las resinas adhesivas pueden tener un punto de reblandecimiento de anillo y bola en el intervalo de 70 °C a aproximadamente 150 °C y una viscosidad de menos de aproximadamente 3000 cP a 177 °C. En algunos aspectos, la(s) resina(s) adhesiva(s) están presentes en una cantidad de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso.

En algunos aspectos, la composición de poliolefina puede incluir uno o más aceites. Los tipos de aceites no limitantes incluyen aceites parafínicos blancos, aceites minerales y/o aceites nafténicos. En algunas realizaciones, el o los aceites están presentes en una cantidad de aproximadamente 0 % en peso a aproximadamente 10 % en peso.

En algunos aspectos, el elastómero de poliolefina reticulado con silano puede incluir una o más poliolefinas de relleno que tienen una cristalinidad mayor que 20 %, mayor que 30 %, mayor que 40 % o mayor que 50 %. La poliolefina de relleno puede incluir polipropileno, poli(etileno-co-propileno) y/o otros copolímeros de etileno/a-olefina. En algunos aspectos, el uso de la poliolefina de relleno puede estar presente en una cantidad de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 60 % en peso, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 50 % en peso, de aproximadamente 20 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, o de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso. La adición de la poliolefina de relleno puede aumentar el módulo de Young en al menos un 10 %, en al menos un 25 %, o en al menos un 50 % para el elastómero de poliolefina reticulado con silano final.

La composición de poliolefina según la presente invención puede ser espumada. El agente espumante puede ser un agente espumante químico (por ejemplo, un agente espumante orgánico o inorgánico) y/o un espumante físico (por ejemplo, gases y moléculas volátiles de bajo peso) que se añade a la mezcla de poliolefina reticulable y catalizador de condensación durante el proceso de extrusión y/o moldeo para producir la composición espumada o de poliolefina.

En algunos aspectos, se puede utilizar un agente de soplado (espumante) endotérmico que puede incluir, por ejemplo, bicarbonato de sodio y/o ácido cítrico y sus sales o derivados.

Los agentes espumantes de ácido cítrico ejemplares incluyen aquellos vendidos bajo el nombre comercial HYDROCEROL[®] que incluye una mezcla de estearato de zinc, polietilenglicol y un ácido cítrico o un derivado del ácido cítrico. La temperatura de descomposición deseada para el agente de soplado (espumante) endotérmico puede ser de aproximadamente 160 °C a aproximadamente 200 °C, o aproximadamente 175 °C, aproximadamente 180 °C, aproximadamente 185 °C, aproximadamente 190 °C o aproximadamente 195 °C.

Los agentes espumantes orgánicos que se pueden utilizar pueden incluir, por ejemplo, azocompuestos, tales como azodicarbonamida (ADCA), azodicarboxilato de bario, azobisisobutironitrilo (AIBN), azociclohexilnitrilo y azodiaminobenceno, compuestos N-nitrosos, tales como N,N'-dinitrosopentametilentetramina (DPT), N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida y trinitrosotrimetiltriamina, compuestos de hidrazida, tales como 4,4'-oxibis(bencenosulfonilhidrazida)(OBSh), paratoluenosulfonilhidrazida, 3,3'-disulfonilhidrazida de difenilsulfona-, 2,4-toluenodisulfonilhidrazida, p,p-bis(bencenosulfonilhidrazida)éter, 1,3-disulfonilhidrazida de benceno-y alilbis(sulfonilhidrazida), compuestos de semicarbazida, tales como p-toluilenesulfonilsemicarbazida y 4,4'-oxibis(bencenosulfonilsemicarbazida), fluoruros de alcano, tales como tricloromonofluorometano y dicloromonofluorometano, y compuestos de triazol, tales como 5-morfolil-1,2,3,4-tiatriazol, y otros agentes espumantes orgánicos conocidos. Se utilizan preferentemente compuestos azoicos y compuestos N-nitrosos.

Además, se utilizan preferentemente azodicarbonamida (ADCA) y N,N'-dinitrosopentametilentetramina (DPT). Los agentes espumantes orgánicos enumerados anteriormente pueden usarse solos o en cualquier combinación de dos o más.

La temperatura de descomposición y la cantidad de agente espumante orgánico utilizado pueden tener consecuencias importantes en la densidad y las propiedades del material del elastómero de poliolefina reticulado con silano espumado. En algunos aspectos, el agente espumante orgánico tiene una temperatura de descomposición de aproximadamente 150 °C a aproximadamente 210 °C. El agente espumante orgánico se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, de

aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso en base al peso total de la mezcla de polímeros. Si el agente espumante orgánico tiene una temperatura de descomposición inferior a 150° C, puede producirse una formación de espuma prematura durante la preparación. Mientras tanto, si el agente espumante orgánico tiene una temperatura de descomposición superior a 210° C, puede llevar más tiempo, por ejemplo, más de 15 minutos, moldear la espuma, lo que da como resultado una baja productividad. Los agentes espumantes adicionales pueden incluir cualquier compuesto cuya temperatura de descomposición esté dentro del rango definido anteriormente.

La densidad de la composición de poliolefina espumada según la presente invención puede ser inferior a 0,7 g/cm³, inferior a 0,6 g/cm³ o inferior a 0,5 g/cm³.

Los agentes espumantes inorgánicos que se pueden utilizar incluyen, por ejemplo, hidrogenocarbonato, tal como hidrogenocarbonato de sodio, e hidrogenocarbonato de amonio, carbonato, tal como carbonato de sodio, y carbonato de amonio, nitrito, tal como nitrito de sodio, y nitrito de amonio, borohidruro, tal como borohidruro de sodio, y otros agentes espumantes inorgánicos conocidos, tales como azidas. En algunos aspectos, se puede utilizar carbonato de hidrógeno. En otros aspectos, se puede utilizar hidrogenocarbonato de sodio. Los agentes espumantes inorgánicos enumerados anteriormente pueden usarse solos o en cualquier combinación de dos o más. El agente espumante inorgánico se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso basado en el peso total de la mezcla de polímeros.

Los agentes de expansión físicos que pueden utilizarse incluyen, por ejemplo, dióxido de carbono supercrítico, nitrógeno supercrítico, butano, pentano, isopentano y ciclopentano. En algunos aspectos, se pueden utilizar diversos minerales o compuestos inorgánicos (por ejemplo, talco) como agente nucleante para el fluido supercrítico. El agente espumante físico se puede utilizar en una cantidad de aproximadamente 0,1 % en peso a aproximadamente 40 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, de aproximadamente 5 % en peso a aproximadamente 20 % en peso, de aproximadamente 10 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, o de aproximadamente 1 % en peso a aproximadamente 10 % en peso según el peso total de la mezcla de polímeros.

La composición de poliolefina según la presente invención puede utilizarse para la fabricación de mangueras. El método de fabricación de mangueras puede incluir las siguientes etapas: extruir el terpolímero, el catalizador de reticulación y el compuesto que contiene silicona, y opcionalmente un relleno juntos para formar una composición de poliolefina reticulable extruida; enfriar la composición de poliolefina reticulable extruida; formar la composición de poliolefina reticulable extruida en un elemento de manguera; y reticular la composición del elemento de manguera para formar la manguera.

La composición de poliolefina según la presente invención puede usarse para la fabricación de membranas para techos. La membrana para techos de una sola capa puede incluir una capa superior y una capa inferior que comprende un retardante de llama y la composición de poliolefina de acuerdo con la presente invención; una capa de malla dispuesta entre ellas. Según otro aspecto de la presente divulgación, se da a conocer un método para fabricar una membrana para techos de una sola capa. El método incluye: extruir la composición de poliolefina para formar una capa superior y una capa inferior; calandrar una capa de malla entre las capas superior e inferior para formar un elemento de membrana para techos sin curar; y reticular la composición de poliolefina de las capas superior e inferior en el elemento de membrana para techos sin curar a una temperatura de curado y una humedad de curado para formar la membrana para techos de una sola capa.

La capa de malla dispuesta entre las capas superior e inferior puede servir como refuerzo en la membrana del techo, aumentando así su integridad estructural. Los materiales que pueden utilizarse para las capas de malla pueden incluir, por ejemplo, telas tejidas y/o no tejidas, fibra de vidrio y/o poliéster. En algunos aspectos, los materiales adicionales que se pueden utilizar para las capas de malla pueden incluir materiales sintéticos tales como poliaramidas, KEVLAR™, TWARON™, poliamidas, poliésteres, RAYON™, NOMEX™, TECH NORA™, o una combinación de los mismos. En algunos aspectos, la capa de malla puede incluir aramidas, poliamidas y/o poliésteres. En algunos aspectos, la tenacidad de la capa de malla puede variar entre aproximadamente 100 y aproximadamente 3000 denier. En otros aspectos, las capas de malla pueden tener una tenacidad que varía entre aproximadamente 500 y aproximadamente 1500 denier. En otros aspectos, las capas de malla pueden tener una tenacidad de alrededor de 1000 denier. En algunos aspectos, las capas de malla pueden tener una resistencia a la tracción de más de aproximadamente 14 kN por metro (80 libras de fuerza por pulgada). En otros aspectos, las capas de malla pueden tener una resistencia a la tracción de más de aproximadamente 10 kN por metro, más de aproximadamente 15 kN por metro, más de aproximadamente 20 kN por metro o más de aproximadamente 25 kN por metro. Dependiendo de las propiedades deseadas de la membrana de techo de una sola capa final, las capas de malla se pueden variar

según sea necesario para adaptarse a diseños de membranas de techo particulares. Un experto en la materia apreciaría que dichas características se pueden variar sin apartarse de la presente divulgación.

5 Las membranas para techos de una sola capa descritas en este documento pueden tener una variedad de dimensiones diferentes. En algunos aspectos, las membranas para techos de una sola capa pueden tener una longitud de aproximadamente 30 pies a aproximadamente 200 pies y un ancho de aproximadamente 4 pies a aproximadamente 12 pies. En algunos aspectos, las membranas para techos 10 pueden tener un ancho de aproximadamente 10 pies. Las variaciones en el ancho pueden proporcionar diversas ventajas. Por ejemplo, en algunos aspectos, las membranas para techos 10 que tienen anchos más pequeños pueden permitir ventajosamente una mayor facilidad en el montaje de una estructura para techos. Anchos más pequeños también pueden permitir ventajosamente una mayor facilidad en el enrollado o empaquetado de una membrana fabricada. Los anchos mayores pueden permitir ventajosamente una mayor integridad de la estructura, una instalación rápida y/o mejorar la estabilidad de una estructura para techos que comprende estas membranas.

15 Se pueden utilizar numerosos retardantes de llama diferentes en combinación con la composición de poliolefina empleada en las capas superior e inferior de la membrana del techo. Por ejemplo, el hidróxido de magnesio puede proporcionar propiedades retardantes de llama en las capas. El retardante de llama puede estar presente en una cantidad de entre aproximadamente 20 % en peso y 75 % en peso de la composición de la membrana del techo.

20 La composición de poliolefina según la presente invención puede utilizarse para la fabricación de suelas de zapatos. El método para fabricar suelas de zapatos incluye: extruir la composición de poliolefina de la presente invención y un agente espumante para formar una mezcla de poliolefina reticulable; moldear por inyección o compresión la mezcla de poliolefina reticulable en un elemento de suela de zapato; y reticular la mezcla de poliolefina reticulable a una temperatura superior a 150 °C y una humedad ambiente para formar una suela de zapato.

25 La composición de la presente invención puede exhibir una deformación permanente por compresión de 18-30 %, preferentemente 18,1-25 % a 23 °C. Además, la composición de la presente invención puede presentar una deformación permanente por compresión de entre el 5 y el 15 %, preferentemente entre el 6 y el 10 % a -25 °C. Además, la composición de la presente invención puede presentar una deformación permanente por compresión de entre el 15 y el 40 %, preferentemente entre el 18 y el 35 %, más preferentemente entre el 19 y el 34 % a 100 °C.

30 Además, la composición según la presente invención puede tener MFR₂ de 1-40 g/10 min, preferentemente 2-34 g/10 min.

35 La composición según la presente invención puede tener valores de Shore A de 60 a 85, preferentemente de 61 a 78.

La composición según la presente invención puede producirse en un reactor de alta presión.

40 La presente invención se refiere además a un método de fabricación de un burlate que comprende la composición de poliolefina descrita anteriormente. El método puede comprender las etapas de:

- extrusión de la composición de poliolefina en un perfil
- cortando el perfil extruido.

45 El perfil de sello climático según la presente invención puede comprender porciones que comprenden una composición de poliolefina espumada y no espumada.

50 Antes de la extrusión, los siguientes componentes se pueden mezclar en seco en la tolva de la extrusora: una poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables, un catalizador de reticulación (2-6 % en peso), un comonomero polar, polipropileno (0-10 % en peso), un masterbatch de negro de carbón que contiene 40 % en peso de CB (2-5 % en peso), siempre que el masterbatch del catalizador no contenga negro de carbón. Además, se puede añadir un masterbatch de color que incluya estabilizador UV.

55 Los materiales de partida descritos anteriormente pueden secarse previamente a 40 °C. La relación entre la longitud L y el diámetro d de la extrusora debe ser al menos 24:1. La velocidad del extrusor puede estar en el rango de 30 a 80 rpm para optimizar la calidad del extruido.

60 La longitud del área de la matriz debe mantenerse al mínimo y los canales de flujo en la matriz y el cabezal deben ser aerodinámicos. La abertura de la matriz se dimensiona preferentemente entre un 7 y un 10 % más grande en longitud y ancho, y entre un 3 y un 5 % más grande en espesor, dependiendo de la dureza del

material. La reducción no debe superar el 15 %.

La temperatura de fusión debe mantenerse al mínimo. La temperatura de la extrusora puede ser de 150-200°C y no puede superar los 215 °C.

Si se utilizan masterbatches de color en los perfiles de burletes, dichos masterbatches deben estar basados en matrices de PP o PE.

Finalmente, la presente invención se refiere además a un burlete que comprende una composición de poliolefina como la descrita anteriormente.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Ejemplos

1. Materiales

EPDM es Keltan 4450 obtenido de Lanxess. El compuesto de caucho EPDM para producir un sello se basó en la formulación actual en la técnica para sellos de EPDM, negro de carbón, ácido esteárico, óxido de zinc, aceite de parafina, aceleradores TMTD y CBS y azufre.

Santoprene 121-58W175 es un vulcanizado termoplástico (TPV) obtenido de Exxon Mobil.

Santoprene 121-60M200 es un vulcanizado termoplástico (TPV) obtenido de Exxon Mobil.

JSR 1810B es un vulcanizado termoplástico (TPV) del grupo JSR.

JSR 1805B es un vulcanizado termoplástico (TPV) del grupo JSR.

TP1-TB3 son terpolímeros que comprenden copolímero de etileno con comonomero de acrilato de metilo y con comonomero de vinil trimetoxisilano. Las propiedades de TP1-TP3 se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Propiedades del producto de las composiciones inventivas

Polímero	Propiedades del polímero obtenido del reactor			
	MFR ₂ (g/10 min)	Contenido de acrilato (% en peso)	T _m (°C)	Contenido de VTMS (% en peso)
TP1	2	21	90	2,1
TP2	18	26	85	2,1
TP3	34	30	81	2

El catalizador I es un masterbatch que comprende ácido dodecilbenceno sulfónico y un compuesto que contiene silicio.

El catalizador II es un masterbatch que comprende dilaurato de dioctilestaño y un compuesto que contiene silicio.

2. Métodos y procedimientos de medición

Índice de fluidez de la masa fundida

El índice de fluidez (MFR) se determina según la norma ISO 1133 y se indica en g/10 min. El MFR es una indicación de la fluidez y, por lo tanto, de la procesabilidad del polímero. Cuanto mayor sea la tasa de flujo de fusión, menor será la viscosidad del polímero. El MFR₂ del polipropileno se mide a una temperatura de 230 °C y una carga de 2,16 kg. El MFR₂ del polietileno se mide a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Shore A

La medición de Shore A se realiza de acuerdo con la norma ASTM D2240.

Contenido de gel

El contenido de gel se calculó de acuerdo con ASTM D 2765-01. El contenido de gel se midió a partir de

muestras de placas para mediciones de compresión, consulte "Preparación de muestras y compresión".

Contenido (% en peso y % en moles) de comonomero polar

5 El contenido de comonomero (porcentaje en peso) del comonomero polar se determinó de una manera conocida basada en la determinación por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) calibrada con 13 C-NMR como se describe en Haslam J, Willis HA, Squirrel DC. Identification and analysis of plastics, 2.^a ed. Libros de Londres Iliffe; 1972. El instrumento FTIR fue un Perkin Elmer 2000, Iscann, resolución 4cm⁻¹.

10 Para la determinación de los comonomeros se prepararon películas con un espesor de 0,1 mm. El pico del comonomero utilizado se comparó con el pico del polietileno, como es evidente para una persona experta en la materia (por ejemplo, el pico del acrilato de butilo a 3450 cm⁻¹ se comparó con el pico del polietileno a 2020 cm⁻¹). El porcentaje en peso se convirtió a porcentaje en moles mediante un cálculo basado en los moles totales de monómeros polimerizables.

Contenido de VTMS en éter polímero de PE-metilacrilato-trimetilsiloxano

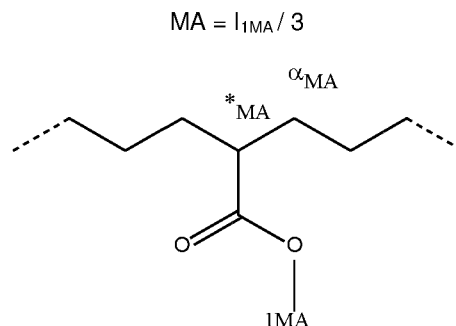
20 Se utilizó espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) cuantitativa para cuantificar el contenido de comonomeros de los polímeros.

25 Espectros cuantitativos de RMN 1H registrados en estado de solución utilizando un espectrómetro de RMN Bruker Avance III 400 que opera a 400,15 MHz. Todos los espectros se registraron utilizando un cabezal de sonda inverso de banda ancha estándar de 5 mm a 100 °C utilizando gas nitrógeno para todos los componentes neumáticos. Se disolvieron aproximadamente 100 mg de material en aproximadamente 3 ml de 1,2-tetracloroetano-d2 (TCE-d2) utilizando diterbutilhidroxitolueno (BHT) (CAS 128-37-0) como estabilizador. Se empleó una excitación de pulso único estándar utilizando un pulso de 30 grados, un retraso de relajación de 3 s y sin rotación de la muestra. Se adquirieron un total de 32 transitorios por espectro utilizando 2 exploraciones ficticias. Se recopilaron un total de 32 000 puntos de datos por FID con un tiempo de permanencia de 60 μs, lo que correspondió a una ventana espectral de aproximadamente 20 ppm. Luego, el FID se completó con ceros hasta 64 000 puntos de datos y se aplicó una función de ventana exponencial con ensanchamiento de línea de 0,3 Hz. Esta configuración se eligió principalmente por la alta resolución necesaria para la cuantificación del contenido de comonomero.

35 Se procesaron espectros cuantitativos de RMN 1H, se integraron y se determinaron propiedades cuantitativas utilizando programas de automatización de análisis espectral personalizados. Todos los desplazamientos químicos se referenciaron internamente a la señal del disolvente protonado residual a 5,95 ppm.

40 Se observaron señales características correspondientes a la incorporación tanto de acrilato de metilo como de trimetilsiloxano (brandolini01) y se calcularon todos los contenidos de comonomeros con respecto a todos los demás monómeros presentes en el polímero.

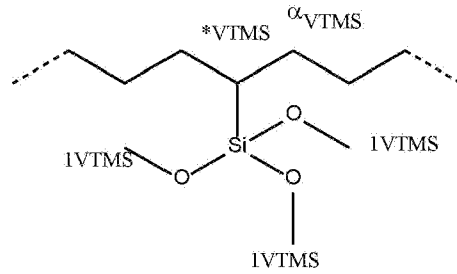
45 Se observaron señales características resultantes de la incorporación de acrilato de metilo, en varias secuencias de comonomeros. La incorporación de metilacrilato se cuantificó utilizando la integral de la señal a 3,65 ppm asignada a los sitios 1MA, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonomero:



50

55 Se observaron señales características resultantes de la incorporación de viniltrimetilsiloxano, en varias secuencias de comonomeros. La incorporación de viniltrimetilsiloxano se cuantificó utilizando la integral de la señal a 3,56 ppm asignada a los sitios 1VTMS, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por comonomero:

$$VTMS = I_{1VTMS} / 9$$



5 Se observaron señales características resultantes del uso adicional de BHT como estabilizador. El contenido de BHT se cuantificó utilizando la integral de la señal a 6,93 ppm asignada a los sitios ArBHT, teniendo en cuenta el número de núcleos informantes por molécula:

$$\text{BHT} = I_{\text{ArBHT}} / 2$$

10 El contenido de comonomero de etileno se cuantificó utilizando la integral de la señal alifática (a granel) entre 0,00 y 3,00 ppm. Esta integral incluyó los sitios *MA y α MA de la incorporación de metilacrilato aislado, los sitios *VTMS y α VTMS de la incorporación de viniltrimetilsiloxano aislado y los sitios alifáticos de BHT, así como los sitios de las secuencias de polietileno. El contenido total de comonomero de etileno se calculó en función de la integral en masa y compensando las secuencias de comonomeros observadas y BHT:

$$15 \quad E = (1/4) * [I_{\text{en masa}} - 3 * \text{MA} - 3 * \text{VTMS} - 21 * \text{BHT}]$$

20 Cabe señalar que se introduce un error insignificante debido a la incapacidad de compensar los dos extremos de la cadena saturados (S) sin sitios de ramificación asociados.

Las fracciones molares totales de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano en el polímero se calcularon como:

$$f_{\text{MA}} = \text{MA} / (E + \text{MA} + \text{VTMS})$$

$$25 \quad f_{\text{VTMS}} = \text{VTMS} / (E + \text{MA} + \text{VTMS})$$

Las incorporaciones totales de comonomeros de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano en porcentaje molar se calcularon a partir de las fracciones molares de la manera estándar:

$$30 \quad \text{MA} [\text{mol}\%] = 100 * f_{\text{MA}}$$

$$\text{VTMS} [\text{mol}\%] = 100 * f_{\text{VTMS}}$$

35 Las incorporaciones totales de comonomeros de metilacrilato y viniltrimetilsiloxano en porcentaje en peso se calcularon a partir de las fracciones molares de la manera estándar:

$$\text{MA} [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_{\text{MA}} * 86,09) / (f_{\text{MA}} * 86,09) + (f_{\text{VTMS}} * 148,23) + ((1 - f_{\text{MA}} - f_{\text{VTMS}}) * 28,05)$$

$$40 \quad \text{VTMS} [\% \text{ en peso}] = 100 * (f_{\text{VTMS}} * 148,23) / ((f_{\text{MA}} * 86,09) + (f_{\text{VTMS}} * 148,23) + ((1 - f_{\text{MA}} - f_{\text{VTMS}}) * 28,05))$$

Se hace referencia a A.J. Brandolini, D.D. Hills, "Espectros de RMN de polímeros y aditivos poliméricos", Marcel Deker Inc., 2000

45 Temperatura de fusión (T_m) y calor de fusión (H_f)

T_m se midió con calorimetría diferencial de barrido (DSC) Mettler TA820 en muestras de 5 a 10 mg. La DSC se realiza según la norma ISO 3146 / parte 3 / método C2 en un ciclo de calor / frío / calor con una velocidad de barrido de 10 °C/min (calentamiento y enfriamiento) en el rango de temperatura de +23 a +210 °C. La temperatura de fusión y el calor de fusión (H_f) se determinan a partir de la segunda etapa de calentamiento. Las temperaturas de fusión se tomaron como los picos de las endotermas.

55 Preparación de TP1-TP3

TP1-TP3 se produjeron en un reactor tubular comercial de alta presión a una presión de 2500-3000 bar y una temperatura máxima de 250-300 °C utilizando un iniciador de peróxido convencional. Se agregaron al sistema del reactor monómero de etileno, comonomero polar de acrilato de metilo (MA) y comonomero de vinil trimetoxi silano (VTMS) (comonomero que contiene grupos silano) de manera convencional. La CTA se

utilizó para regular el MFR, como bien lo sabe una persona experta.

Preparación de la muestra y ajuste de compresión

5 La preparación de la muestra para la medición de la deformación por compresión en DIK se realizó de la siguiente manera:
 los materiales probados se mezclaron en seco con dos masterbatches de catalizador diferentes, un 5 % de catalizador I y un 4 % de catalizador II y luego se extruyeron en cintas. Las muestras de cinta se produjeron en una extrusora Collin (Teach-Line E20T) con un perfil de temperatura de 120-130-140 °C. Las muestras de
 10 cinta tenían un espesor de 2 mm y un ancho de 40 mm.

Las muestras de placas para la prueba de compresión se realizaron moldeando por compresión las cintas para obtener un espesor de alrededor de 6 mm para la prueba de compresión. Después del moldeo por compresión, las placas se sumergieron en agua caliente (50 °C) durante 24 horas para reticular completamente el material antes de medir la deformación por compresión. Luego se corta la muestra real de la placa y se fija entre dos placas de metal a temperatura ambiente.

La compresión se establece en el 25 % del espesor de la muestra mediante el uso de diferentes espaciadores. Luego, las muestras comprimidas se almacenan a la temperatura seleccionada durante 24 horas. Posteriormente, las muestras se trasladan a temperatura ambiente y se liberan de la compresión. Después de 30 minutos de recuperación a temperatura ambiente, se miden las muestras para determinar la deformación por compresión. El conjunto de compresión se mide según DIN ISO 815-1:2010-09, método A, muestra B.

25 **3. Resultados**

Tabla 2

Muestra	Polímero	Catalizador	EMA (% en peso) por RMN	Temperatura de fusión (°C) por DSC	VTMS (% en peso) por RMN	MFR ₂ (g/10min)	Contenido de gel (%)	Shore A	Deformación por compresión (%)		
									-25 °C	23 °C	100 °C
CE1	EPDM	-	-	-	-	-	-	62	4	8,3	53,6
CE2	Santoprene 121-58W178	-	-	-	-	-	-	61	-	18	39 (125 °C)
CE3	Santoprene 121-60M200	-	-	-	-	-	-	-	-	-	26 (70 °C) 33 (100 °C)
CE4	JSR 18108	-	-	-	-	-	-	80	22,4	34,8	81,3
CE5	JSR 18058	-	-	-	-	-	-	80	20,0	32,1	64,7
IE1	TP1	5% catalizador I	21	80	2,1	2	91,2	82	7,6	18,9	31,0
IE2	TP1	4% catalizador II	21	80	2,1	2	79,2	82	9,7	19,6	28,1
IE3	TP2	5% catalizador I	26	85	2,1	18	89,0	72	6,0	18,5	19,4
IE4	TP2	4% catalizador II	26	85	2,1	18	77,3	72	8,7	21,8	33,1
IE5	TP3	5% catalizador I	30	81	2	34	82,3	61	7,1	18,5	21,9
IE6	TP3	4% catalizador II	30	81	2	34	55,3	61	6,3	21,9	33,1

30 Los terpolímeros de etileno-metilacrilato-vinilsilano con 21-30 % en peso de acrilato de metilo muestran una deformación por compresión casi tan buena a -25 °C, una deformación por compresión ligeramente superior a temperatura ambiente y una deformación por compresión claramente inferior a 100 °C en comparación con el EPDM (Tabla 2) y una deformación por compresión comparable con muestras basadas en Santoprene a temperatura ambiente y alta.

35 Además, las muestras que comprenden la composición de la presente invención muestran claramente

ES 2 986 124 T3

valores de deformación por compresión más bajos en comparación con las muestras basadas en JSR a todas las temperaturas.

- 5 Se cree que la combinación de alto Shore A y alto contenido de gel de las muestras inventivas proporciona propiedades ventajosas de deformación por compresión.

REIVINDICACIONES

1. Composición de poliolefina, comprendiendo dicha composición:

5 un terpolímero que comprende

- (A) una poliolefina reticulable que comprende grupos silano hidrolizables, en donde la poliolefina reticulable comprende un polietileno que contiene grupos silano hidrolizables, y
 (C) un comonómero polar, en donde el comonómero polar se selecciona entre (met)acrilatos de
 10 alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono,

en donde el comonómero polar (C) está presente en una cantidad de 5-35 % en peso basado en la cantidad total del terpolímero,

en donde dicha composición de poliolefina comprende además:

- (B) un catalizador de reticulación en una cantidad de 0,0001 a 6 % en peso de la composición total, y
 (D) un compuesto que contiene silicio en una cantidad de 0,001 a 3 % en peso de la composición total,

en donde el compuesto que contiene silicio (D) tiene la fórmula general



donde

25 R^1 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, es un residuo hidrocarbilo monofuncional o, si $m = 2$, es un residuo hidrocarbilo bifuncional que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^2 , que puede ser el mismo o diferente si está presente más de uno de dichos grupos, es un residuo hidrocarbilo que comprende de 1 a 100 átomos de carbono;

R^3 es $-R^4SiR^pR^q$, donde

30 p es de 0 a 3, preferentemente de 0 a 2,

q es de 0 a 3, preferentemente de 1 a 3,

con la condición de que $p + q$ sea 3, y

35 R^4 es $-(CH_2)_rY_s(CH_2)_t-$ donde r y t son independientemente de 1 a 3, s es 0 o 1 e Y es un grupo heteroatómico difuncional seleccionado entre $-O-$, $-S-$, $-SO-$, $-SO_2-$, $-NH-$, $-NR^1-$ o $-PR^1-$, donde R^1 y R^1 son como se definieron previamente; y

x es de 0 a 3, y es de 1 a 4, z es 0 o 1, con la condición de que $x+y+z=4$;

y $m = 1$ o 2 .

2. Composición de poliolefina según la reivindicación 1, en la que el comonómero polar es acrilato de metilo.

40

3. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho catalizador de reticulación es un ácido de Brønsted.

4. Composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición tiene valores Shore A de 60 a 85 medidos de acuerdo con ASTM D2240.

45

5. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la deformación por compresión de dicha composición de poliolefina es del 15-40 %, a 100 °C y/o

50 en donde la deformación por compresión de dicha composición de poliolefina es del 18-30 %, a 23 °C, y/o en donde el conjunto de compresión de dicha composición de poliolefina es del 5-15 %, a -25 °C, medido de acuerdo con DIN ISO 815-1:2010-09.

6. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que MFR2 (2,16 kg, 230 °C) de dicha composición es 1-40 g/10 min medido según ISO 1133.

55

7. Composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha composición comprende además un antioxidante y/o un agente UV y/o un pigmento.

8. Método para fabricar un burlate que comprende la composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho método las etapas de:

60

- extruir la composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en un perfil
- cortar el perfil extruido.

65

9. Burlete que comprende una composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
10. Método para fabricar una membrana para techos que comprende la composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 5
- extruir la composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para formar una capa superior y una capa inferior;
 - calandrar una capa de malla entre las capas superior e inferior para formar un elemento de membrana para techos sin curar; y
- 10
- reticular la composición de poliolefina de las capas superior e inferior en el elemento de membrana para techos sin curar a una temperatura de curado y una humedad de curado para formar la membrana para techos de una sola capa.
11. Membrana para techos que comprende una composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 15
12. Método para fabricar una suela de zapato que comprende la composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho método las etapas de:
- 20
- extruir la composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 y un agente espumante para formar una mezcla de poliolefina reticulable;
 - moldear por inyección o compresión la mezcla de poliolefina reticulable para formar un elemento de suela de zapato; y
 - reticular la mezcla de poliolefinas reticulables a una temperatura superior a 150 °C y una humedad ambiente
- 25
- para formar una suela de zapato.
13. Suela de zapato que comprende una composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
- 30
14. Método para fabricar una manguera que comprende la composición de poliolefina, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo dicho método las etapas de:
- extruir el terpolímero, el catalizador de reticulación y el compuesto que contiene silicona, y opcionalmente un relleno juntos para formar una composición de poliolefina reticulable extruida;
- 35
- enfriar la composición de poliolefina reticulable extruida;
 - formar la composición de poliolefina reticulable extruida en un elemento de manguera; y
 - reticular la composición del elemento de manguera para formar la manguera.
- 40
15. Manguera que comprende una composición de poliolefina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citada por el solicitante es únicamente para mayor comodidad del lector. No forman parte del documento de la Patente Europea. Incluso teniendo en cuenta que la compilación de las referencias se ha efectuado con gran cuidado, los errores u omisiones no pueden descartarse; la EPO se exime de toda responsabilidad al respecto.*

Documentos de patentes citados en la descripción

10

- WO 2016041946 A
- EP 2841493 A
- WO 2000068314 A
- WO 2012046456 A
- EP 1309631 A
- EP 1309632 A
- EP 1254923 A
- WO 2005003199 A1

Literatura no patente citada en la descripción

15

- **HASLAM J; WILLIS HA; SQUIRREL DC.** Identification and analysis of plastics. London Iliffe books, 1972
- **A.J. BRANDOLINI; D.D. HILLS.** NMR spectra of polymers and polymer additives. Marcel Dekker Inc, 2000
- **CHEMICAL ABSTRACTS**, 128-37-0