(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 275 090**

(51) Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 23/10 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 23/16 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **03722369 .0**
(86) Fecha de presentación : **31.03.2003**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1611200**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

(54) Título: **Material termoplástico que comprende un caucho vulcanizado en una forma subdividida.**

(73) Titular/es: **Pirelli & C. S.p.A.**
Via Gaetano Negri, 10
20123 Milano, IT

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.06.2007

(72) Inventor/es: **Tirelli, Diego;**
Galbusera, Michele;
Castellani, Luca;
Peruzzotti, Franco y
Albizzati, Enrico

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.06.2007

(74) Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Material termoplástico que comprende un caucho vulcanizado en una forma subdividida.

La presente invención se refiere a un material termoplástico que comprende una goma vulcanizada en una forma subdividida.

En particular, la presente invención se refiere a un material termoplástico que comprende una goma vulcanizada en una forma subdividida y por lo menos un copolímero heterofásico que comprende una fase termoplástica constituida por un homopolímero o copolímero de propileno y una fase elastómerica constituida por un copolímero de etileno con una α-olefina.

La presente invención se refiere además a un producto manufacturado que comprende el citado material termoplástico.

La creciente producción de productos de goma industriales ha dado lugar a la acumulación de grandes cantidades de desechos de goma para los que no se encuentra ninguna aplicación práctica *per se* y que se vierten, en general, en terraplenes destinados a dicho uso y que presentan la principal desventaja de la contaminación medioambiental así como la necesidad de utilizar grandes áreas para el almacenamiento de dichos desechos.

Resulta conocido en la técnica la despolimerización de desechos de goma tales como neumáticos, en un esfuerzo para reducir el volumen del desecho y la obtención de un subproducto útil. De igual modo, se pueden desvulcanizar los productos de goma en un intento de reciclar la goma de desecho.

Además de estos procedimientos, resulta común en la técnica triturar los desechos de goma y utilizar las partículas trituradas así obtenidas. A continuación,con estas partículas trituradas se preparan de manera típica composiciones con otros materiales poliméricos con el fin de preparar productos finales que se puedan emplear en muchas aplicaciones.

Sin embargo, se ha encontrado que la adición de dichas partículas de goma trituradas al material polimérico da lugar a un deterioro significativo de las propiedades mecánicas de los compositos poliméricos resultantes.

Muchos esfuerzos se han llevado a cabo en la técnica con el fin de superar los problemas anteriormente mencionados.

Por ejemplo, la patente US 5010122 describe las composiciones termoplásticas que comprenden partículas de goma que tienen un tamaño menor de aproximadamente 10 mallas, un material termoplástico y por lo menos un agente de acoplamiento. El material termoplástico comprende preferiblemente una olefina, un copolímero de una olefina, un homopolímero de una olefina, o mezclas de los mismos. El agente de acoplamiento comprende preferiblemente un agente de acoplamiento de silano. Se dice que las composiciones termoplásticas antes mencionadas tienen unas propiedades físicas excelentes.

La patente US 5157082 se refiere a composiciones termoplásticas que comprenden mezclas de goma vulcanizada y triturada, resina de poliolefina y por lo menos un polímero u olefina funcionalizado que se puede seleccionar entre un copolímero de por lo menos una olefina y por lo menos un monómero orgánico con insaturación etilénica. La resina poliolefínica es un sólido, material polimérico de alto peso molecular preparado mediante la polimerización de uno o más monómeros olefínicos en una manera convencional. Las resinas poliolefínicas preferidas son polietileno o polipropileno. También resultan adecuados para la práctica de la invención los copolímeros de dos o más olefinas siendo los copolímeros de etileno y propileno los preferidos. Se dice que las composiciones termoplásticas antes mencionadas tienen unas mejores propiedades mecánicas.

La patente US 5889119 se refiere a una composición de goma termoplástica que comprende (I) desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 40 partes en peso de un enlazante de bajo módulo que incluye: (a) desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 75 partes en peso de una resina poliolefínica cristalina, y (b) desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 75 partes en peso de una goma enlazante en forma de partículas que tienen un diámetro promedio menor de aproximadamente 20 μm, habiendo sido la citada goma enlazante vulcanizada dinámicamente; y (II) desde aproximadamente 90 hasta más de 50 partes en peso de partículas de goma vulcanizada y triturada que tienen un diámetro promedio en el margen desde aproximadamente 50 μm hasta aproximadamente 1,2 mm. Las resinas poliolefínicas son, preferiblemente, polietileno o polipropileno de alta densidad. Se dice que la composición de goma termoplástica antes mencionada tiene unas mejores propiedades físicas.

La patente US 6015861 se refiere a un procedimiento para la preparación de una composición termoplástica de una mezcla de goma, que comprende las etapas de: (a) proporcionar una goma reticulada y triturada que tiene un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 80 mallas o menor; y (b) combinar la goma reticulada y triturada con un material poliolefínico termoplástico y un compatibilizador basado en un aceite parafínico para formar una composición mezcla de resina termoplástica. El material poliolefínico termoplástico preferido es polietileno, polipropileno, copolímeros de etileno, copolímeros de propileno, copolímeros de poli(etileno propileno), y mezclas de los mismos. Se dice que la composición preparada según el procedimiento antes mencionado incluye un nivel sorprendentemente alto de goma reciclada sin ningún efecto adverso sobre sus propiedades físicas o estéticas.

La patente US 6031009 se refiere a composiciones termoplásticas que comprenden una mezcla de goma vulcanizada y triturada, por lo menos un polímero de olefina convencional y por lo menos un copolímero de α-olefina catalizado por un metaloceno de una única cara. El polímero de olefina es un sólido, un material polimérico de alto peso molecular preparado por polimerización de uno o más monómeros olefínicos de una manera convencional. Los polímeros olefínicos preferidos son el polietileno o polipropileno. Se dice que las composiciones termoplásticas antes mencionadas tienen unas mejores propiedades mecánicas.

La solicitud de Patente Internacional WO 00/78852 se refiere a un procedimiento para la producción de una aleación elastomérica similar a los elastómeros termoplásticos usando goma reducida o de desecho. Con este fin, en un mezclador se mezclan un copolímero de polipropileno o una mezcla del mismo con por lo menos uno de tipo polipropileno. A continuación, se añade a la mezcla una cantidad medida de goma pulverizada, de la cual por lo menos una parte se ha hinchado previamente en un dador radicalario, y la goma en polvo se dispersa en la matriz plástica mediante la aplicación de una gran fuerza de cizalla mientras se añaden agentes formadores de radicales, de acuerdo con los parámetros de mezcla definidos, para dar lugar a un acoplamiento de fases entre la goma pulverizada y el copolímero de polipropileno o una mezcla del mismo. Se dice que la aleación elastomérica obtenida tiene propiedades similares a los elastómeros termoplásticos.

La patente US 6262175 se refiere a una composición termoplástica que contiene, en porcentajes de peso basados en el peso total de la composición: desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% de partículas de goma vulcanizada; desde aproximadamente 5% hasta aproximadamente 60% de poliolefina; desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 30% de goma no curada o elastómero termoplástico basado en estireno, y desde aproximadamente 2% hasta aproximadamente 30% de polímero de vinilo seleccionado entre homopolímeros de vinilo, copolímeros de vinilo o mezclas de los mismos. La poliolefina es un sólido, homopolímero o copolímero de poliolefina de alto peso molecular, o mezclas de los mismos. Las poliolefinas preferidas son polietileno, polipropileno, o un copolímero de etileno y propileno. Se dice que la composición termoplástica antes mencionada tiene unas propiedades físicas excelentes, incluyendo una excelente elongación terminal y una excelente fuerza de desgarro.

La solicitud de Patente Internacional WO 02/24795 se refiere a un procedimiento para reciclar un material de goma termomoldeable que comprende el sometimiento de un material reciclado de goma termomoldeable a un tratamiento de compatibilidad de fase con un agente oxidante y la mezcla del material reciclado de goma termomoldeable con un polímero termoplástico para obtener un material seleccionado entre el grupo que consiste en un elastómero termoplástico y un material termoplástico reforzado al impacto. Las poliolefinas (p.e. el polipropileno) se encuentran entre los polímeros termoplásticos más preferidos.

El solicitante comprobó que todavía existen los problemas de compatibilidad entre la goma vulcanizada en una forma subdividida y los polímeros termoplásticos, en particular en el caso de polipropileno y sus copolímeros, a pesar de los esfuerzos de la técnica anterior. Los citados problemas de compatibilidad afectan negativamente en las propiedades mecánicas del material termoplástico obtenido.

El Solicitante ha encontrado ahora que es posible superar los problemas mencionados anteriormente utilizando, como un polímero termoplástico, un copolímero heterofásico que comprende una fase termoplástica preparada a partir de un homopolímero o un copolímero de propileno y una fase elastomérica preparada a partir de un copolímero de etileno con una α-olefina. Dicho copolímero heterofásico muestra una mejor compatibilidad con la goma vulcanizada y triturada y permite obtener un material termoplástico que tiene buenas propiedades mecánicas, en particular la elongación a la rotura, la tensión a la rotura y/o el impacto a la resistencia. Más en particular, el citado material termoplástico muestra una mejor elongación a la rotura.

Según un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material termoplástico que comprende:

(a) desde 5% en peso hasta 95% en peso, preferiblemente desde 10% en peso hasta 60% en peso, de una goma vulcanizada en una forma subdividida;

(b) desde 5% en peso hasta 95% en peso, preferiblemente desde 40% en peso hasta 90% en peso, de por lo menos un copolímero heterofásico que comprende una fase termoplástica constituida por un homopolímero o un copolímero de propileno y una fase elastómerica constituida por un copolímero de etileno con una α-olefina, preferiblemente con propileno;

(c) desde 0% en peso hasta 90% en peso, preferiblemente desde 0% en peso hasta 50% en peso, de por lo menos un homopolímero o un copolímero de una α-olefina diferente de (b);

expresándose las cantidades de (a), (b) y (c) con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, la expresión "copolímero heterofásico que comprende una fase termoplástica constituida por un homopolímero o un copolímero de propileno y una fase elastómerica constituida por un copolímero de etileno con una α-olefina" significa un elastómero termoplástico obtenido por copolimerización secuencial de: (i) propileno, que contiene opcionalmente pequeñas cantidades de por lo menos un comonómero olefínico seleccionado entre etileno y α-olefinas diferentes de propileno y, a continuación

de: (ii) una mezcla de etileno con una α-olefina, en particular propileno, y opcionalmente con pequeñas proporciones de un polieno, en particular un dieno. Esta clase de productos también se conoce comúnmente como "elastómeros de reactor termoplástico".

La goma vulcanizada en una forma subdividida (a) que se puede usar en la presente invención se puede obtener triturando o pulverizando de otra manera un compuesto de goma vulcanizada tal como, por ejemplo, neumáticos, membranas de techos, mangueras, bridas y similares, y se obtiene de manera preferente a partir de neumáticos triturados usando cualquier procedimiento convencional. Por ejemplo, la goma vulcanizada en una forma subdividida se puede obtener mediante trituración mecánica a temperatura ambiente o en presencia de un enfriador criogénico (p.e., nitrógeno líquido). Cualquier acero u otras inclusiones metálicas se deben eliminar de los neumáticos triturados antes de su uso. Puesto que el material termoplástico de la presente invención está de manera preferible libre de fibras, todo el material fibroso tal como, por ejemplo, fibras de cordel de neumático, se debe eliminar preferiblemente de la goma triturada usando procedimientos de separación convencionales.

Según una realización preferida, la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) que se puede usar en la presente invención, está en forma de polvo o gránulos que tienen un tamaño de partícula no mayor de 10 nm, preferiblemente no mayor de 5 mm.

Según una realización más preferida, la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) que se puede usar en la presente invención tiene un tamaño de partícula no mayor de 0,6 mm, preferiblemente no mayor de 0,5 mm, más preferiblemente no mayor de 0,2 mm.

Según una realización más preferida, la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) puede comprender por lo menos un polímero o copolímero elastomérico de dieno que puede ser de origen natural o se puede obtener por polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en fase gas de una o más diolefinas conjugadas, opcionalmente mezcladas con por lo menos un comonómero seleccionado entre monovinilarenos y/o comonómeros polares en una cantidad de no más del 60% en peso.

Las diolefinas conjugadas generalmente contienen de 4 a 12, preferiblemente de 4 a 8 átomos de carbono, y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre el grupo que comprende: 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 3-butil-1,3-octadieno, 2-fenil-1,3-butadieno o mezclas de los mismos.

Los monovinilarenos que se pueden usar opcionalmente como comonómeros generalmente contienen de 8 a 20, preferiblemente de 8 a 12 átomos de carbono, y se pueden seleccionar, por ejemplo, entre: estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, diversos derivados de alquilo, cicloalquilo, arilo, alquilarilo o arilarilo de estireno tales como, por ejemplo, α-metilestireno, 3-metilestireno, 4-propilestireno, 4-dodecilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-p-tolilestireno, 4-(4-fenilbutil)estireno o mezclas de los mismos.

Los comonómeros polares que se pueden usar opcionalmente se pueden seleccionar, por ejemplo, entre: vinilpiridina, vinilquinolina, ácido acrílico y ésteres de ácidos alquilacrílicos, nitrilos, o mezclas de los mismos, tales como, por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilonitrilo o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el polímero o copolímero elastomérico de dieno se puede seleccionar, por ejemplo, entre: cis-1,4-poliisopreno (natural o sintético, preferiblemente goma natural), 3,4-poliisopreno, polibutadieno (en particular polibutadieno con un alto contenido en 1,4-cis), copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrilo, o mezclas de los mismos.

Alternativamente, la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) puede comprender por lo menos un polímero elastomérico de una o más monoolefinas con un comonómero olefínico o derivados del mismo. Las monoolefinas se pueden seleccionar entre: etileno y α-olefinas que contienen generalmente de 3 a 12 átomos de carbono, tales como, por ejemplo, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno o mezclas de los mismos. Los preferidos son los siguientes: copolímeros entre etileno y una α-olefina, opcionalmente con un dieno; homopolímeros de isobuteno o copolímeros del mismo con pequeñas cantidades de un dieno, que están opcionalmente, al menos parcialmente, halogenados. El dieno opcionalmente presente contiene generalmente de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona, preferiblemente, entre: 1,3-butadieno, isopreno, 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 5-etilideno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno o mezclas de los mismos. Entre ellos, resultan particularmente preferidos los siguientes: copolímeros de etileno/propileno (EPR) o copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno, gomas de butilo; gomas de halobutilo, en particular gomas de clorobutilo o bromobutilo, o mezclas de los mismos.

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, el término "α-olefina" generalmente significa una α-olefina alifática de fórmula CH_2=CH-R, en donde R representa un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono.

Preferiblemente, la α-olefina alifática se selecciona entre: etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 4,4-dimetil-

1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno o mezclas de los mismos. De entre ellos, los preferidos son etileno, propileno, 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, o mezclas de los mismos.

Para el objetivo de la presente descripción y de las reivindicaciones que siguen, el término "polieno" generalmente significa un dieno, trieno o tetraeno conjugado o no conjugado. Cuando un comonómero de dieno está presente, este comonómero generalmente contiene de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente entre: diolefinas lineales conjugadas o no conjugadas tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno y similares; dienos monocíclicos o policíclicos tales como, por ejemplo, 1,4-ciclohexadieno, 5-etileno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, vinilnorborneno o mezclas de los mismos. Cuando está presente un comonómero de trieno o tetraeno , este comonómero generalmente contiene de 9 a 30 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente entre trienos o tetraenos que contienen un grupo vinilo en la molécula o un grupo 5-norbornen-2-ilo en la molécula. Ejemplos específicos de comonómeros de trieno o tetraeno que se pueden usar en la presente invención son: 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno, 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno, 6,9-dimetil-1,5,8-decatrieno, 6,8,9-trimetil-1,6,8-decatrieno, 6,10,14-trimetil-1,5,9,13-pentadecatetraeno o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el polieno es un dieno.

Tal como se ha descrito anteriormente, el copolímero heterofásico (b) se prepara por copolimerización secuencial de: (i) propileno, que contiene opcionalmente por lo menos un comonómero olefínico seleccionado entre etileno y α-olefinas, diferente de propileno; y a continuación de: (ii) una mezcla de etileno con una α-olefina, en particular propileno, y opcionalmente un polieno, en particular un dieno. En general, la copolimerización se lleva a cabo en presencia de catalizadores de Ziegler-Natta basados en compuestos de titanio halogenados soportados sobre cloruro de magnesio en una mezcla con un compuesto de trialquilaluminio en el que los grupos alquilo contienen de 1 a 9 átomos de carbono tales como, por ejemplo, trietil aluminio o triisobutil aluminio. Más detalles relacionados con la preparación del copolímero heterofásico (b) se dan, por ejemplo, en las Solicitudes de Patente Europea EP 400333 y EP 373660 y en la patente US 5286564.

La fase termoplástica del copolímero heterofásico (b), preparado principalmente durante la anteriormente mencionada fase (i) del procedimiento, consiste en un homopolímero de propileno o un copolímero de propileno con un comonómero olefínico seleccionado entre etileno y α-olefinas, diferentes de propileno. Preferiblemente, el comonómero olefínico es etileno. La cantidad de comonómero olefínico es preferiblemente menor del 10% molar en relación al número total de moles de monómero en la fase termoplástica.

La fase elastomérica del copolímero heterofásico (b), preparado principalmente durante la anteriormente mencionada fase (ii) del procedimiento, constituye por lo menos el 10% en peso, preferiblemente por lo menos el 40% en peso, más preferiblemente por lo menos el 60% en peso, en relación al peso total del copolímero heterofásico, y consiste en un copolímero elastomérico de etileno con una α-olefina y opcionalmente con un polieno. La citada α-olefina es preferiblemente propileno y el citado polieno es preferiblemente un dieno. El dieno opcionalmente presente como comonómero generalmente contiene de 4 a 20 átomos de carbono y se selecciona preferiblemente entre: diolefinas lineales conjugadas (o no) tales como, por ejemplo, 1,3-butadieno, 1,4-hexadieno, 1,6-octadieno o mezclas de las mismas; dienos monocíclicos o policíclicos, por ejemplo, 1,4-ciclohexadieno, 5-etileno-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, o mezclas de los mismos. La composición de la fase elastomérica es, en general, tal como sigue: de 15% molar a 85% molar de etileno, de 85% molar a 15% molar de una α-olefina, preferiblemente propileno, de 0% molar a 5% molar de un polieno, preferiblemente un dieno.

De manera preferible, la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que tiene la siguiente composición: de 15% en peso a 80% en peso, más preferiblemente de 20% en peso a 40% en peso de etileno; de 20% en peso a 85% en peso, más preferiblemente de 60% en peso a 80% en peso, de propileno, con respecto al peso total de la fase elastomérica.

La cantidad de fase elastomérica presente en el copolímero heterofásico (b) se puede determinar por técnicas conocidas, por ejemplo, mediante extracción de la fase elastomérica (amorfa) con un solvente orgánico adecuado (en particular xileno a 135ºC a reflujo durante 20 minutos). La cantidad de fase elastomérica se calcula como la diferencia entre el peso inicial de la muestra y el peso del residuo seco.

La cantidad de unidades de propileno en la fase elastomérica se puede determinar mediante extracción de la fase elastomérica tal como se describe anteriormente (por ejemplo, con xileno a 135ºC a reflujo durante 20 minutos), seguido de análisis del extracto seco según las técnicas conocidas, por ejemplo, mediante espectroscopía de infrarrojo (IR).

Ejemplos de copolímeros heterofásicos (b) que se pueden usar en la presente invención y que se pueden obtener comercialmente en la actualidad son los productos Hifax® o Moplen® de Basell.

En el caso del homopolímero o copolímero (c), la "α-olefina" también puede ser, además de una α-olefina alifática de fórmula CH_2=CH-R, tal como se ha definido anteriormente, una α-olefina aromática de fórmula CH_2=CH-R', en donde R' representa un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Preferiblemente, la α-olefina aromática se selecciona entre: estireno, α-metilestireno, o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el homopolímero o copolímero (c) que se puede usar en la presente invención se puede seleccionar entre:

-- homopolímeros de propileno o copolímero de propileno con etileno y/o una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono con un contenido total de etileno y/o α-olefina menor del 10% molar;

-- homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono;

-- polímeros de estireno tales como, por ejemplo, homopolímeros de estireno; homopolímeros de estireno modificados con un elastómero natural o sintético tal como, por ejemplo, polibutadieno, poliisopreno, goma de butilo, copolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM), copolímeros de etileno/propileno (EPR), goma natural, epiclorhidrina; copolímeros de estireno tales como, por ejemplo, copolímero de estireno-metilestireno; copolímero de estireno-isopreno o copolímero de estireno-butadieno:

-- copolímeros de etileno con por lo menos un ester con insaturación etilénica seleccionado entre: acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y carboxilato de vinilo, en donde el grupo alquilo, lineal o ramificado, puede tener de 1 a 8, preferiblemente de 1 a 4, átomos de carbono, mientras que el grupo carboxilato, lineal o ramificado, puede tener de 2 a 8, preferiblemente de 2 a 5, átomos de carbono; y en donde el ester con insaturación etilénica está presente en general en una cantidad desde 0,1% a 80% en peso, preferiblemente de 0,5% a 50% en peso, con respecto al peso total del copolímero.

Ejemplos de homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tenga de 4 a 12 átomos de carbono que se puedan usar en la presente invención como homopolímero o copolímero (c) son: polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de ultra baja densidad (ULDPE) o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, los copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tenga de 4 a 12 átomos de carbono se pueden seleccionar entre:

-- copolímeros elastoméricos que tienen la siguiente composición del monómero: de 35% molar a 90% molar de etileno; de 10% molar a 65% molar de una α-olefina alifática, preferiblemente propileno; de 0% molar a 10% molar de un polieno, preferiblemente un dieno, más preferiblemente 1,4-hexadieno o 5-etileno-2-norborneno (por ejemplo, gomas de EPR y EPDM);

-- copolímeros que tienen la siguiente composición del monómero: de 75% molar a 97% molar, preferiblemente de 90% molar a 95% molar, de etileno; de 3% molar a 25% molar, preferiblemente de 5% molar a 10% molar, de una α-olefina alifática; de 0% molar a 5% molar, preferiblemente de 0% molar a 2% molar, de un polieno, preferiblemente un dieno (por ejemplo, copolímeros de etileno/1-octeno, tales como los productos Engage® de DuPont-Dow Elastomers).

Ejemplos de polímeros de estireno que se pueden usar en la presente invención son: poliestireno sindiotáctico, poliestireno atáctico, poliestireno isotáctico, polímero de estireno modificado con polibutadieno, copolímero de estireno-butadieno, copolímero de estireno-isopreno, y mezclas de los mismos.

En cuanto a los copolímeros de etileno con por lo menos un ester con insaturación etilénica, los ejemplos de acrilatos o metacrilatos son: acrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de t-butilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, o mezclas de los mismos. Ejemplos de carboxilatos de vinilo son: acetato de vinilo, propionato de vinilo, butanoato de vinilo, o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de copolímeros de etileno con por lo menos un ester con insaturación etilénica que pueden usarse en la presente invención son: copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno/acrilato de butilo (EBA), o mezclas de los mismos.

Cuando se encuentra presente, el homopolímero o copolímero (c) se puede añadir al material termoplástico según la presente invención en una cantidad, en general, no menor del 5% en peso, preferiblemente no inferior al 10% en peso, en relación al peso total de (a)+(b)+(c).

Con el fin de mejorar la compatibilidad entre la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) y el copolímero heterofásico (b), el material termoplástico según la presente invención comprende además por lo menos un agente de acoplamiento (d).

Debe remarcarse el hecho de que, cuando se da el caso en que el copolímero heterofásico (b) tiene una fase elastomérica hecha a partir de un copolímero de etileno con propileno y la cantidad de propileno en dicho copolímero es por lo menos del 60% en peso, se obtienen propiedades mecánicas satisfactorias incluso en ausencia del citado agente de acoplamiento (d).

El agente de acoplamiento (d) se puede seleccionar entre aquellos conocidos por los expertos en la técnica tales como, por ejemplo, compuestos de silano que contienen por lo menos una insaturación etilénica y por lo menos un grupo hidrolizable; epóxidos que contienen por lo menos una insaturación etilénica; ácidos monocarboxílicos o, preferiblemente, ácidos dicarboxílicos que tienen por lo menos una insaturación etilénica; titanatos, zirconatos o aluminatos orgánicos; o derivados de los mismos, en particular, anhídridos o ésteres.

Los ejemplos de compuestos de silano que resultan adecuados para este propósito son: γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano, metiltrietoxisilano, metiltris(2-metoxietoxi)silano, dimetildietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)silano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, octiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, isobutiltrietoxisilano, isobutiltrimetoxisilano, o mezclas de los mismos.

Los ejemplos de epóxidos que contienen una insaturación etilénica son: acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, ester monoglicidílico del ácido itacónico, ester glicidílico del ácido maleico, vinil glicidil éter, alil glicidil éter, o mezclas de los mismos.

Los ácidos monocarboxílicos o dicarboxílicos que tienen por lo menos una insaturación etilénica, o derivados de los mismos, que se pueden usar como agentes de acoplamiento son, por ejemplo: ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido citracónico, ácido itacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y similares, y los ésteres y anhídridos derivados de los mismos, o mezclas de los mismos. Resulta particularmente preferido el anhídrido maleico.

De manera preferible, el agente de acoplamiento (d) se puede añadir al material termoplástico según la presente invención en combinación con por lo menos un iniciador radicalario (e) de manera que el agente de acoplamiento se injerte directamente en el polímero termoplástico. Como un iniciador radicalario (e) se puede usar, por ejemplo, un peróxido orgánico tal como, por ejemplo, perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo o mezclas de los mismos.

La cantidad de agente de acoplamiento (d) que se puede añadir al material termoplástico es, en general, desde 0,01% en peso hasta 10% en peso, preferiblemente desde 0,05% en peso hasta 5% en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a)+(b)+(c).

La cantidad de iniciador radicalario (e) que se puede añadir al material termoplástico es, en general, desde 0,01% en peso hasta 1% en peso, preferiblemente desde 0,05% en peso hasta 0,5% en peso, con respecto a 100 partes en peso de (a)+(b)+(c).

El material termoplástico según la presente invención puede comprender además aditivos convencionales tales como lubricantes, cargas, pigmentos, plastificantes, agentes modificadores de la superficie, absorbentes de UV, antioxidantes, aminas o amidas como estabilizantes de la luz, o mezclas de los mismos.

El citado material termoplástico se puede preparar mezclando la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) y el copolímero heterofásico (b) con el otro compuesto opcionalmente presente siguiendo los procedimientos conocidos en la técnica. El mezclado se puede llevar a cabo, por ejemplo, usando un mezclador de molino abierto, o un mezclador interno del tipo con rotores tangenciales (Banbury) o rotores trabados (Intermix), o en mezcladores en contínuo del tipo Ko-Kneader (Buss) o del tipo de doble tornillo contrarotatorio. El material termoplástico obtenido se puede extruir a continuación y convertirlo en gránulos según las técnicas usuales. Los gránulos se pueden empaquetar para un futuro uso o bien se pueden usar inmediatamente en un procedimiento de formación de un producto manufacturado. Los gránulos o mezclas de la presente invención se pueden transformar en productos manufacturados según las técnicas conocidas para el procesamiento térmico de las composiciones de resina termoplástica. Por ejemplo, se puede usar el moldeo por compresión, el moldeo en vacío, el moldeo por inyección, laminación, moldeado, extrusión, enrollado de filamento, moldeo rotacional o por relleno, moldeo por transferencia, moldeo por cubrimiento o contacto, estampillado, o combinaciones de dichos procedimientos.

El material termoplástico según la presente invención se puede transformar en diferentes tipos de productos manufacturados. En particular, el material termoplástico según la presente invención se puede transformar en suelos o pasos para áreas recreacionales, superficies industriales, deportivas o de seguridad; baldosas para el suelo, alfombras anti estáticas para ordenadores, colchones o láminas de goma, almohadillas para montajes, láminas para absorción de choques, barreras para el sonido, protecciones de membrana, pistas de despegue y aterrizaje de aeropuertos o superficies de carreteras, suelas de zapato, soportes para alfombras, alfombras para el suelo de automóviles, parachoques de automóviles, cubiertas de ruedas de automóviles, sistemas de cierre para puertas o ventanas de automóviles, cierres, anillos, bridas, sistemas de riego, materiales para mangueras o tuberías, jardineras, bloques para construcción, materiales para techos, geomembranas o similares.

La presente invención se ilustra mejor a continuación mediante diferentes ejemplos de preparación, que se dan con propósito puramente indicativo y sin ninguna limitación de esta invención.

Ejemplos 1-8

Preparación de los materiales termoplásticos

Los materiales termoplásticos que se indican en la Tabla 1 se preparan de la manera que se indica a continuación.

Todos los ingredientes se mezclan conjuntamente en un mezclador interno (modelo Pomini PL 1.6) durante aproximadamente 5 min. Tan pronto como la temperatura alcanza los 190ºC, se lleva a cabo una etapa de desgasificación de 1 minuto, y a continuación se descarga la mezcla. Después se carga la mezcla obtenida en un mezclador de rodillo abierto a una temperatura de 150ºC con el fin de obtener una lámina de 1 mm de grosor.

TABLA 1

EJEMPLO	1	2	3	4	5	6(*)	7(*)	8(*)
Hifax® CA10A(1)	70	70	--	40	40	--	--	--
Hifax® 7320(1)	--	--	70	--	--	--	--	--
Moplen® YD50G(1)	--	--	--	30	30	--	--	--
Moplen® HP500N(1)	--	--	--	--	--	80	60	80
Orevac® CA100(1)	--	--	--	--	--	--	20	--
Goma Vulcanizada(2)	30	30	30	30	30	20	20	20
Anhídrido maleico(2)	--	2	2	--	2	--	--	4
Peroximon® DC/SC(2)	--	0,2	0,2	--	0,2	--	--	0,5

(*): comparativa;
(1): % en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c);
(2): % en peso con respecto a 100 partes en peso de (a)+(b)+(c);
Hifax® CA10A: copolímero heterofásico consistente en: 35% en peso de fase termoplástica preparada a partir de un homopolímero de propileno; 65% en peso de fase elastomérica preparada a partir de 28% en peso de etileno y 72% en peso de propileno (Basell);
Hifax® 7320: copolímero heterofásico consistente en: 35% en peso de fase termoplástica preparada a partir de un homopolímero de propileno; 65% en peso de fase elastomérica preparada a partir de 50% en peso de etileno y 50% en peso de propileno (Basell);
Moplen® YD50G(1): homopolímero de polipropileno (Basell);
Moplen® HP500N(1): homopolímero de polipropileno (Basell);
Orevac® CA100(1): polipropileno funcionalizado con anhídrido maleico (0,9 % de anhídrido maleico)(Atofina).
Goma Vulcanizada(2): goma triturada mecánicamente (<0,425 mm (40 mallas)- Somir);
Peroximon® DC/SC(2): peróxido de dicumilo (Atofina).

Medida de las características mecánicas

Con el material obtenido tal como se ha descrito anteriormente se forman placas de 1 mm de grosor. Las placas se preparan mediante moldeado durante 10 minutos a 180ºC y consiguiente enfriamiento durante 5 minutos a temperatura ambiente.

Las placas se usan para la determinación de las características mecánicas (p.e. la fuerza a la rotura y la elongación a la rotura) según las normas ASTM standard D638-02a con el instrumento Instron y a una velocidad de tracción de 50 mm/min. Los resultados obtenidos se indican en la Tabla 2.

TABLA 2

EJEMPLO	1	2	3	4	5	6(*)	7(*)	8(*)
Elongación a la rotura (Mpa)	245	396	109	162	238	21,3	20,4	20,9
Fuerza a la rotura (Mpa)	9,44	10,15	7,60	10,1	11,4	11	10	7
(*): comparativa								

Los datos indicados en la Tabla 2 muestran que el material termoplástico según la presente invención (Ejemplos 1-5) presentan mejores propiedades mecánicas, en particular una mejor elongación a la rotura, en relación a las correspondientes composiciones exentas del copolímero heterofásico (b).

REIVINDICACIONES

1. Material termoplástico que comprende:

(a) desde 5% en peso hasta 95% en peso de una goma vulcanizada en una forma subdividida;

(b) desde 5% en peso hasta 95% en peso de por lo menos un copolímero heterofásico que comprende una fase termoplástica constituida por un homopolímero o un copolímero de propileno y una fase elastómerica constituida por un copolímero de etileno con una α-olefina;

(c) desde 0% en peso hasta 90% en peso de por lo menos un homopolímero o un copolímero de una α-olefina diferente de (b);

expresándose las cantidades de (a), (b) y (c) con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

2. Material termoplástico según la reivindicación 1 en el que la goma vulcanizada en la forma dividida de (a) se encuentra en una cantidad desde el 10% en peso hasta el 60% en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

3. Material termoplástico según la reivindicación 1 ó 2, en el que el copolímero heterofásico (b) se encuentra en una cantidad desde el 40% en peso hasta el 90% en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

4. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el homopolímero o copolímero de la α-olefina (c) se encuentra en una cantidad desde el 0% en peso hasta el 50% en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

5. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) tiene un tamaño de partícula no superior a 10 nm.

6. Material termoplástico según la reivindicación 5, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) tiene un tamaño de partícula no superior a 5 mm.

7. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) tiene un tamaño de partícula no superior a 0,6 mm.

8. Material termoplástico según la reivindicación 7, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) tiene un tamaño de partícula no superior a 0,5 mm.

9. Material termoplástico según la reivindicación 8, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) tiene un tamaño de partícula no superior a 0,2 mm.

10. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) comprende por lo menos un polímero o copolímero elastomérico de dieno, de origen natural u obtenido por polimerización en solución, polimerización en emulsión o polimerización en fase gaseosa de uno o más dienos conjugados, opcionalmente mezclados con por lo menos un comonómero seleccionado entre los monovinilarenos y/o los comonómeros polares en una cantidad de no más del 60% en peso.

11. Material termoplástico según la reivindicación 10, en el que el polímero o copolímero elastomérico de dieno se selecciona entre: cis-1,4-poliisopreno, 3,4-poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de isopreno/isobuteno opcionalmente halogenados, copolímeros de 1,3-butadieno/acrilonitrilo, copolímeros de estireno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/isopreno/1,3-butadieno, copolímeros de estireno/1,3-butadieno/acrilonitrilo o mezclas de los mismos.

12. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la goma vulcanizada en una forma subdividida (a) comprende por lo menos un polímero elastomérico de una o más monoolefinas con un comonómero olefínico o derivados de los mismos.

13. Material termoplástico según la reivindicación 12, en el que el polímero elastomérico se selecciona entre: copolímeros de etileno/propileno (EPR) o copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM); poliisobuteno, gomas de butilo, gomas de halobutilo, en particular gomas de clorobutilo o bromobutilo, o mezclas de los mismos.

14. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase termoplástica del copolímero heterofásico (b) consiste en un homopolímero o un copolímero de propileno con un comonómero olefínico seleccionado entre etileno y α-olefinas diferentes de propileno.

15. Material termoplástico según la reivindicación 14, en el que el comonómero olefínico es el etileno.

16. Material termoplástico según la reivindicación 14 ó 15, en el que el comonómero olefínico representa menos del 10% molar en relación al número total de moles de monómero en la fase termoplástica.

17. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase elastomérica del copolímero heterofásico (b) es por lo menos un 10% en peso respecto al peso total del copolímero haterofásico

18. Material termoplástico según la reivindicación 17, en el que la fase elastomérica del copolímero heterofásico (b) es por lo menos un 40% en peso respecto al peso total del copolímero heterofásico.

19. Material termoplástico según la reivindicación 18, en el que la fase elastomérica del copolímero heterofásico (b) es por lo menos un 60% en peso respecto al peso total del copolímero heterofásico.

20. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fase elastomérica del copolímero heterofásico (b) consiste en un copolímero elastomérico de etileno con una α-olefina y opcionalmente con un polieno.

21. Material termoplástico según la reivindicación 20, en el que la α-olefina es el propileno.

22. Material termoplástico según la reivindicación 20 ó 21, en el que el polieno es un dieno seleccionado entre: diolefinas lineales conjugadas, diolefinas lineales no conjugadas, dienos monocíclicos o dienos policíclicos.

23. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 22, en el que la fase elastomérica tiene la composición siguiente: de 15% molar a 85% molar de etileno, de 15 a 85% molar de una α-olefina y de 0 a 5% molar de un dieno.

24. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 17 a 23, en el que la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que tiene la composición siguiente: de 15% en peso a 80% en peso de etileno, de 15% en peso a 85% en peso de propileno, con respecto al peso total de la fase elastomérica.

25. Material termoplástico según la reivindicación 24, en el que la fase elastomérica consiste en un copolímero elastomérico de etileno y propileno que tiene la composición siguiente: de 20% en peso a 40% en peso de etileno, de 60% en peso a 80% en peso de propileno, con respecto al peso total de la fase elastomérica.

26. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en el homopolímero o copolímero (c) la α-olefina es una α-olefina alifática de fórmula CH_2=CH-R, en donde R representa un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o ramificado que contiene de 1 a 12 átomos de carbono; o una α-olefina aromática de fórmula CH_2=CH-R', en donde R' representa un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono.

27. Material termoplástico según la reivindicación 26, en el que la α-olefina alifática se selecciona entre: etileno, propileno, 1-buteno, isobutileno, 1-penteno, 1-hexeno, 3-metil-1-buteno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 4-metil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-hexeno, 4,4-dimetil-1-penteno, 4-etil-1-hexeno, 3-etil-1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-tetradeceno, 1-hexadeceno, 1-octadeceno, 1-eicoseno o mezclas de los mismos.

28. Material termoplástico según la reivindicación 26, en el que la α-olefina aromática se selecciona entre: estireno, α-metilestireno, o mezclas de los mismos.

29. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde en el homopolímero o copolímero (c) el polieno es un dieno, un trieno o tetraeno conjugado o no conjugado.

30. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el homopolímero o copolímero (c) se selecciona entre:

-- homopolímeros de propileno o copolímeros de propileno con etileno y/o una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono con un contenido global de etileno y/o α-olefina menor del 10% molar;

-- homopolímeros de etileno o copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono;

-- polímeros de estireno tales como homopolímeros de estireno; homopolímeros de estireno modificados con un elastómero natural o sintético tal como polibutadieno, poliisopreno, goma de butilo, copolímero de etileno/propileno/dieno (EPDM), copolímeros de etileno/propileno (EPR), goma natural, epiclorhidrina; copolímeros de estireno tales como copolímero de estireno/metilestireno, copolímeros de estireno/isopreno o copolímero de estireno/butadieno;

-- copolímeros de etileno con por lo menos un ester con insaturación etilénica seleccionado entre: acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo y carboxilato de vinilo, donde el grupo alquilo, lineal o ramificado, tiene desde 1 hasta 8 átomos de carbono, mientras que el grupo carboxilato, lineal o ramificado, tiene de 2 a 8 átomos de carbono; y donde el ester con insaturación etilénica se encuentra presente en general en una cantidad de 0,1% a 80% en peso respecto al peso total del copolímero.

31. Material termoplástico según la reivindicación 30, donde los homopolímeros o copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono se seleccionan entre: polietileno de baja densidad

(LDPE), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), polietileno de densidad ultra baja (ULDPE), o mezclas de los mismos.

32. Material termoplástico según la reivindicación 30, donde los polímeros de estireno son: poliestireno sindiotáctico, poliestireno atáctico, poliestireno isotáctico, polímero de polibutadieno/estireno modificado, copolímero de estireno/butadieno, estireno/isopreno, o mezclas de los mismos.

33. Material termoplástico según la reivindicación 30, en el que los copolímeros de etileno con por lo menos una α-olefina que tiene de 4 a 12 átomos de carbono se seleccionan entre:

-- copolímeros elastoméricos que tienen la siguiente composición del monómero: de 35% molar a 90% molar de etileno; de 10% molar a 65% molar de una α-olefina alifática; de 0% molar a 10% molar de un polieno;

-- copolímeros que tienen la siguiente composición del monómero: de 75% molar a 97% molar de etileno; de 3% molar a 25% molar de una α-olefina alifática; de 0% molar a 5% molar de un polieno.

34. Material termoplástico según la reivindicación 30, en el que los copolímeros de etileno con por lo menos un ester con insaturación etilénica se seleccionan entre: copolímero de etileno/acetato de vinilo (EVA), copolímero de etileno/acrilato de etilo (EEA), copolímero de etileno/acrilato de butilo (EBA), o mezclas de los mismos.

35. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el homopolímero o copolímero (c) se encuentra presente en una cantidad no inferior al 5% en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

36. Material termoplástico según la reivindicación 35, en el que el homopolímero o copolímero (c) se encuentra presente en una cantidad no inferior al 10% en peso con respecto al peso total de (a)+(b)+(c).

37. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además por lo menos un agente de acoplamiento (d).

38. Material termoplástico según la reivindicación 37, en el que el agente de acoplamiento (d) se selecciona entre: compuestos de silano que contienen por lo menos una insaturación etilénica y por lo menos un grupo hidrolizable; epóxidos que contienen por lo menos una insaturación etilénica; ácidos monocarboxílicos o, preferiblemente, ácidos dicarboxílicos que tienen por lo menos una insaturación etilénica, titanatos, zirconatos o aluminatos orgánicos, o derivados de los mismos.

39. Material termoplástico según la reivindicación 37 o 38, en el que el agente de acoplamiento (d) se añade en una cantidad desde 0,01% en peso hasta 10% en peso con respecto a 100 partes en peso de (a)+(b)+(c).

40. Material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones 37 a 39, que comprende además un iniciador radicalario (e).

41. Material termoplástico según la reivindicación 40, en el que el iniciador radicalario es un peróxido orgánico seleccionado entre: perbenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-butilo, o mezclas de los mismos.

42. Material termoplástico según la reivindicación 40 o 41, en el que el iniciador radicalario (e) se encuentra presente en una cantidad desde 0,01% en peso hasta 1% en peso con respecto a 100 partes en peso de (a)+(b)+(c).

43. Producto manufacturado que comprende un material termoplástico según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

44. Producto manufacturado según la reivindicación 43, seleccionándose el citado producto manufacturado entre: superficies industriales, superficies deportivas o superficies de seguridad; baldosas para el suelo, barreras anti sonido, suelas de zapatos, alfombras para el suelo de coches, parachoques de automóviles, cubiertas de ruedas de automóvil, materiales para tubos o mangueras flexibles o rígidas, materiales para techos y geomembranas.