

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 952 658**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2018** **PCT/US2018/025762**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018** **WO18187249**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2018** **E 18723092 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2023** **EP 3606992**

54 Título: **Resinas modificadas y usos de las mismas**

30 Prioridad:

03.04.2017 US 201762480894 P

03.04.2017 US 201762480956 P

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

03.11.2023

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)**

**Vahrenwalder Str. 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**ARIGO, MARK;
CARVAGNO, TERRI ROXANNE;
DE HULLU, JACOBUS GILLIS;
FINGER, SEBASTIAN;
HIRSCHLAG, HUBERT;
KLOMP, JANINE;
PETERS, FABIAN;
RECKER, CARLA;
ROBERTSON, CHRISTOPHER GEORGE y
VERSLUIJS, PETER**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 952 658 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

Resinas modificadas y usos de las mismas

Campo

- 5 Se describen resinas termoplásticas modificadas en las que se reduce la fracción de oligómero, donde los oligómeros se definen como especies de monómeros dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros utilizados para producir la resina termoplástica modificada. El bajo contenido de oligómeros de las resinas termoplásticas modificadas proporciona una temperatura de transición vítrea (T_g) a una razón de peso molecular promedio z (M_z) (T_g/M_z) más alta que la disponible actualmente con las correspondientes resinas termoplásticas comerciales no modificadas. Las resinas termoplásticas modificadas pueden mejorar las propiedades de rendimiento de las composiciones de caucho y elastómero y los compuestos de caucho y elastómero curados. Además, se describen métodos para preparar las resinas termoplásticas modificadas. También se describen diversos usos y productos finales que imparten un rendimiento excelente debido a las propiedades inesperadas de estas resinas termoplásticas modificadas.

Antecedentes

- 15 Los hidrocarburos y las resinas termoplásticas naturales se pueden usar para modificar las propiedades viscoelásticas de las composiciones de caucho, tal como las que se usan en la fabricación de productos basados en caucho, incluidos los compuestos de la banda de rodadura de los neumáticos, de modo que se mejoran las propiedades de rendimiento de la banda de rodadura (tales como el agarre en mojado, la resistencia a la rodadura). Las resinas también se pueden usar como adyuvantes de procesamiento para reducir la viscosidad del compuesto y pueden proporcionar una mejora en la pegajosidad que se necesita para el proceso de construcción de neumáticos.
- 20 Las resinas se utilizan cada vez más en mezclas de caucho para aplicaciones de neumáticos de vehículos, en particular en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos. La Publicación de Solicitud de Patente de EE. UU. n.º 2016/0222197 describe bandas de rodadura de neumáticos que contienen resinas termoplásticas en cantidades superiores a 50 phr. Una buena compatibilidad entre el caucho y la resina termoplástica es un requisito previo para lograr altas cargas de resina termoplástica en la matriz polimérica.
- 25 La tecnología actual de resinas termoplásticas para neumáticos utiliza resinas termoplásticas de alta transición vítrea para modificar la temperatura de transición vítrea del caucho T_g y las propiedades viscoelásticas para mejorar el agarre en mojado y el equilibrio del rendimiento de la resistencia a la rodadura. El rendimiento de agarre en mojado debe equilibrarse con otras propiedades del neumático, incluida la resistencia a la rodadura y el desgaste, que se ven afectadas por la introducción de resina termoplástica.
- 30 Las resinas termoplásticas de hidrocarburo se añaden a un mezclador interno junto con elastómeros, cargas de partículas de refuerzo y otros ingredientes para formar los compuestos de caucho utilizados en la construcción de neumáticos para automóviles. La formación de una mezcla monofásica de resina termoplástica y elastómero es fundamental para la eficacia de la resina termoplástica para modificar las propiedades viscoelásticas del elastómero. Un caso de uso de las resinas termoplásticas en las aplicaciones de la banda de rodadura de los neumáticos es
- 35 aumentar la temperatura de transición vítrea (T_g) del compuesto de elastómero de modo que haya una mayor pérdida de energía histerética para el mecanismo de rendimiento mejorado del agarre en mojado del neumático. Sin embargo, este aumento en la histéresis para el agarre en mojado debe equilibrarse con la necesidad de propiedades de compuestos de baja histéresis a temperaturas elevadas para lograr neumáticos de baja resistencia a la rodadura (eficiente en combustible).
- 40 La capacidad de una resina termoplástica para equilibrar eficazmente los requisitos de rendimiento de agarre en mojado y resistencia a la rodadura de esta manera depende de la temperatura de transición vítrea (T_g) de la resina termoplástica, el peso molecular promedio en número (M_n) y la distribución del peso molecular. La T_g de las resinas termoplásticas de hidrocarburo típicas tiene una fuerte dependencia del peso molecular, M_n . Las resinas termoplásticas de T_g baja tienen M_n bajo, mientras que el aumento de M_n aumenta la T_g de la resina termoplástica.
- 45 En una distribución típica de peso molecular de resina termoplástica, las especies de resina termoplástica de bajo peso molecular no son eficientes para modificar la T_g del elastómero porque tienen temperaturas de transición vítrea más bajas. Además, las especies de resinas termoplásticas de peso molecular muy alto (caracterizadas por el peso molecular promedio z , M_z) tampoco son eficientes porque no son compatibles con los elastómeros. El método actual para aumentar la T_g de la resina termoplástica es aumentando el peso molecular; sin embargo, esto no es eficaz porque durante las condiciones típicas de polimerización, la cantidad de resina termoplástica de alto peso molecular incompatible aumenta al aumentar el M_n .
- 50

Por lo tanto, es deseable obtener una resina termoplástica modificada en la que la resina termoplástica modificada tenga una T_g alta mientras mantiene un M_z bajo para modificar más eficazmente la T_g del compuesto elastómero manteniendo la compatibilidad con la matriz de caucho.

55 Compendio

En la presente memoria se proporcionan composiciones de resina termoplástica modificada. Se ha descubierto que la

modificación de resinas termoplásticas mediante la reducción de la cantidad relativa de oligómero presente en la resina termoplástica modificada en comparación con una resina termoplástica no modificada correspondiente, donde los oligómeros se definen como especies de monómeros dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros utilizados para producir la resina termoplástica modificada proporciona una temperatura de transición vítrea (T_g) a una razón de peso molecular promedio $\bar{z}$ (M_z) (T_g/M_z) más alta que la disponible actualmente con las correspondientes resinas termoplásticas comerciales no modificadas. La modificación de resinas termoplásticas según los métodos descritos en la presente memoria confiere propiedades inesperadas superiores a los productos que incorporan dichas resinas termoplásticas modificadas, de modo que productos, tales como productos de caucho, adhesivos, plásticos moldeados, neumáticos, correas, juntas, mangueras y similares, poseen propiedades superiores en comparación con productos similares sin las resinas termoplásticas modificadas descritas. También se describen métodos para obtener, fabricar o crear tales resinas termoplásticas modificadas, así como diversos productos que incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas.

Por lo tanto en la presente memoria se describen composiciones no vulcanizadas que comprenden un polímero según la reivindicación 1, y una o más resinas termoplásticas modificadas preparadas por polimerización de uno o más monómeros. La resina termoplástica modificada en estas realizaciones comprende menos de o igual a 55% en peso de oligómeros por cromatografía de permeación en gel (GPC), o menos de o igual a 38% en peso por análisis termogravimétrico de alta resolución, donde los oligómeros consisten en dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros, o una mezcla de los mismos, de uno o más monómeros.

En tales composiciones, el polímero es uno o más de caucho natural, poliisopreno sintético, poliisopreno natural, copolímero de estireno-butadieno, estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), caucho de butadieno (BR), caucho de halobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, caucho de nitrilo, cauchos líquidos, copolímero de polinorborneno, copolímero de isopreno-isobutileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de cloropreno, caucho de acrilato, caucho de flúor, caucho de silicona, caucho de polisulfuro, caucho de epíclorhidrina, terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado, copolímero de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno hidrogenado, caucho de butadieno acrilonitrilo, un terpolímero formado a partir de monómeros de etileno, monómeros de propileno y/o monómero de etileno propileno dieno (EPDM), copolímeros de bloques basados en isopreno, copolímeros de bloques basados en butadieno, copolímeros de bloques estirénicos, copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS), copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de estireno al azar, copolímeros de bloques de estireno hidrogenado, copolímeros de estireno butadieno, poliisobutileno, polímeros de acetato de etilvinilo (EVA), poliolefinas, poliolefinas amorfas, poliolefinas semicristalinas, alfa-poliolefinas, poliolefinas preparadas para reactor, acrilatos, polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno, elastómeros de poliolefina termoplástica fabricados en reactor, copolímero de bloques de olefina, copolímero de bloques de copoliéster, copolímero de bloques de poliuretano, copolímero de bloques de poliamida, poliolefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, copolímero de acetato de etilvinilo, copolímero de etileno n-butilacrilato, copolímero de etileno metil acrilato, neopreno, acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, polipropileno atáctico, polietileno, incluido el polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno, polímeros de etileno-buteno, polímeros de etileno octeno, polímeros de propileno-buteno, polímeros de propileno-octeno, polímeros de polipropileno catalizados por metaloceno, polímeros de polietileno catalizados por metaloceno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros producido a partir de propileno, etileno, monómeros de alfa-olefina C_4 - C_{10} , polímeros de polipropileno, poliolefinas maleadas, copolímeros de poliéster, polímeros de copoliéster, copolímero de ácido acrílico de etileno y/o acetato de polivinilo, y opcionalmente el polímero comprende una modificación y/o funcionalización seleccionada de uno o más grupos hidroxilo, etoxi, epoxi, siloxano, amina, aminosiloxano, carboxi, ftalocianina y silano-sulfuro, en los extremos de la cadena de polímero o en posiciones colgantes dentro del polímero. Además, en tales composiciones no vulcanizadas, la resina termoplástica modificada se obtiene por modificación de resina termoplástica monomérica pura (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), dicitlopentadieno (DCPD) resina termoplástica, resina termoplástica de monómero puro (PMR) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de dicitlopentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC) modificada, o una mezcla de las mismas.

En la presente memoria también se describen composiciones no vulcanizadas en las que las resinas termoplásticas modificadas tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre -50°C y 160°C , entre 0°C y 140°C , o entre 20°C y 120°C y/o un peso molecular promedio en número (M_n) de la resina termoplástica modificada es menor o igual a 1000 g/mol, 500 g/mol o 250 g/mol, y/o en donde el peso molecular promedio $\bar{z}$ (M_z) es menor o igual a 9.000 g/mol, 8000 g/mol o 6000 g/mol. Además, o alternativamente, en tales realizaciones de las composiciones no vulcanizadas descritas, la temperatura de transición vítrea (T_g) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una mezcla 50:50 % en peso de la resina termoplástica modificada y el al menos uno el polímero está al menos 1°C más cerca de una T_g de Fox pronosticada en comparación con la T_g de una resina convencional no modificada de un tipo idéntico que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada y

determinada en condiciones de ensayo idénticas; y/o los valores de COV y/o FOG de la composición medidos según VDA 278, o los valores de hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) y/o hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH), son inferiores a los valores de COV, FOG, MOSH y/ o MOAH exhibidos por una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada; y/o la composición exhibe menos tinción superficial de áreas cercanas o en contacto con la composición en comparación con una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada.

En tales realizaciones de las composiciones no vulcanizadas descritas, la resina termoplástica modificada está presente en una cantidad de 5 a 400 phr, de 5 a 120 phr, de 5 a 100 phr, de 5 a 40 phr, de 5 a 30 phr, o de 5 a 10 phr. Opcionalmente, estas composiciones comprenden además al menos uno de sílice, negro de carbono, un agente de acoplamiento de silano, un aceite de procesamiento, un compuesto de zinc, una cera, un agente de vulcanización, un retardante de vulcanización, un acelerador de vulcanización y/o un antioxidante.

También se describen artículos que comprenden estas composiciones no vulcanizadas, tales como un adhesivo, un laminado, una cinta, un revestimiento termosellado, una tapa termosellada, un artículo higiénico desechable, una masilla, un mástique, una unidad de vidrio aislante (IG), una cubierta de puente, una membrana impermeabilizante, un compuesto impermeabilizante, un contrapiso, un compuesto de inundación/carga de cables, un compuesto moldeado en lámina de baja contracción, un compuesto moldeado en masa, un compuesto sobremoldeado, un compuesto de poliéster, un material compuesto de vidrio, un plástico reforzado con fibra de vidrio, un agente de acoplamiento para materiales compuestos de madera y plástico, un compuesto extruido de cloruro de polivinilo, un compuesto poliacrílico combinado, una colada de precisión a la cera perdida, una composición de cera para colada de inversión, una vela, una ventana, una película, una junta, un sello, una junta tórica, una pieza moldeada de un vehículo de motor, una pieza extruida de un vehículo de motor, un sellador, una prenda de vestir, un aditivo de bajo perfil para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC), un apresto para telas tejidas, un apresto para telas no tejidas, un aditivo/coadyuvante de procesamiento de caucho, una suela de zapato, una banda de rodadura de neumático, un flanco de neumático, un revestimiento interior de neumático, una escobilla de goma de neumático, un perfil de núcleo de neumático, un cinturón de neumático, un hombro de neumático, un perfil de cinturón de neumático, un una capa de carcasa de neumático, un alambre de talón de neumático, un perfil de cable de neumático, un perfil de cuerno de neumático, un bandaje de neumático, una cámara de aire, una manguera, un cinturón, una correa, una cámara, un freno o un componente de motor. En tales realizaciones, el adhesivo es un adhesivo de envasado, adhesivo apto para contacto con alimentos, adhesivo de envasado de contacto indirecto con alimentos, adhesivo de montaje de productos, adhesivo para trabajar la madera, adhesivo para suelos, adhesivo de montaje de automóviles, adhesivo estructural, adhesivo sensible a la presión (PSA), cinta PSA, etiqueta PSA, película protectora PSA, adhesivo de laminación, adhesivo de envasado flexible, adhesivo de sellado térmico, adhesivo industrial, adhesivo de construcción no tejido higiénico, adhesivo higiénico de integridad del núcleo o adhesivo higiénico de fijación elástica.

En otra realización de las composiciones no vulcanizadas según la reivindicación 8, las composiciones comprenden un polímero y una (en algunos casos una o más) resina termoplástica modificada preparada por polimerización de uno o más monómeros, en donde la resina termoplástica modificada posee las propiedades de Fórmula I:

$$S = \left(\frac{T_g}{M_z} \right) / \left[\text{Oligómero} \times \left(1 - \frac{T_{10}}{T_{\text{máx}}} \right) \right] \quad \text{I}$$

En tales realizaciones, T_g es la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica modificada, M_z es el peso molecular promedio z de la resina termoplástica modificada, Oligómero es la fracción de oligómero presente en la resina termoplástica modificada medida mediante análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) o cromatografía de permeación en gel (GPC), T₁₀ es la temperatura a la que la resina termoplástica modificada pierde aproximadamente 10% de su peso medido por análisis termogravimétrico (TGA), T_{máx} es la temperatura del valor máximo de la primera derivada de la resina termoplástica modificada medida por análisis termogravimétrico (TGA), los oligómeros consisten en especies de dímeros, trímeros, tetrámeros y pentámeros de uno o más monómeros. En tales composiciones no vulcanizadas, el valor de S es superior o igual a 2 e inferior a 50.000 cuando el oligómero se determina por GPC, o superior o igual a 5 e inferior a 10.000 cuando el oligómero se determina por TGA de alta resolución, y el valor de M_z es inferior o igual a 9.000 g/mol.

El polímero en tales composiciones no vulcanizadas es uno o más de caucho natural, poliisopreno sintético, poliisopreno natural, copolímero de estireno-butadieno, estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), caucho de butadieno (BR), caucho de halobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, caucho de nitrilo, cauchos líquidos, copolímero de polinorborneno, copolímero de isopreno-isobutileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de cloropreno, caucho de acrilato, caucho de flúor, caucho de silicona, caucho de polisulfuro, caucho de epíclorhidrina, terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado, copolímero de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno hidrogenado, caucho de butadieno acrilonitrilo, un terpolímero formado a partir de monómeros de etileno, monómeros de propileno y/o monómero de etileno propileno dieno (EPDM), copolímeros de bloques basados en

isopreno, copolímeros de bloques basados en butadieno, copolímeros de bloques estirénicos, copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS), copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de estireno al azar, copolímeros de bloques de estireno hidrogenado, copolímeros de estireno butadieno, poliisobutileno, polímeros de acetato de etilenvinilo (EVA), poliolefinas, poliolefinas amorfas, poliolefinas semicristalinas, alfa-poliolefinas, poliolefinas preparadas para reactor, acrilatos, polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno, elastómeros de poliolefina termoplástica fabricados en reactor, copolímero de bloques de olefina, copolímero de bloques de copoliéster, copolímero de bloques de poliuretano, copolímero de bloques de poliamida, poliolefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, copolímero de acetato de etilenvinilo, copolímero de etileno n-butilacrilato, copolímero de etileno metil acrilato, neopreno, acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, polipropileno atáctico, polietileno incluido polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno, polímeros de etileno-buteno, polímeros de etileno octeno, polímeros de propileno-buteno, polímeros de propileno-octeno, polímeros de polipropileno catalizados por metaloceno, polímeros de polietileno catalizados por metaloceno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros producidos a partir de propileno, etileno, monómeros de alfa-olefina C₄-C₁₀, polímeros de polipropileno, poliolefinas maleadas, copolímeros de poliéster, polímeros de copoliéster, copolímero de ácido acrílico de etileno y/o acetato de polivinilo, donde el polímero comprende opcionalmente una modificación y/o funcionalización seleccionada de uno o más grupos hidroxilo, etoxi, epoxi, siloxano, amina, aminasiloxano, carboxi, ftalocianina y silano-sulfuro, en los extremos de la cadena de polímero o en posiciones colgantes dentro del polímero.

Además, en tales composiciones no vulcanizadas, la(s) resina(s) termoplástica(s) modificada(s) se obtiene(n) por modificación de resina termoplástica de monómero puro (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD), resina termoplástica de monómero puro (PMR) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC) modificada, o una mezcla de las mismas.

Con respecto a las propiedades de tales composiciones no vulcanizadas descritas por la Fórmula I, las composiciones descritas poseen una o más de las siguientes propiedades cuando el oligómero se determina mediante TGA de alta resolución: (a) la resina termoplástica modificada es una resina PMR, donde el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,14, y el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 17, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior o igual a 0,90, y/o el valor de S es superior a 12; (b) la resina termoplástica modificada es una resina C5, y el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 14, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior o igual a 0,92, y/o el valor de S es superior o igual a 5; (c) la resina termoplástica modificada es una resina C5/C9, y el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 15, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior o igual a 0,92, y/o el valor de S es superior o igual a 10; (d) la resina termoplástica modificada es una resina C9, donde el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,12, y el porcentaje en peso de oligómero es menor o igual a 15, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior o igual a 0,88, y/o el valor de S es superior o igual a 16; (e) la resina termoplástica modificada es una resina DCPD hidrogenada o parcialmente hidrogenada, donde el valor de Tg/Mz es superior a 0,25, y el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 31, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior a 0,85, y/o el valor de S es superior o igual a 10; (f) la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, donde el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,30, y el porcentaje en peso de oligómero es menor o igual a 16, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior a 0,85, y/o el valor de S es superior o igual a 22; (g) la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, donde el valor de Tg/Mz es inferior a 0,30, y el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 38, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior a 0,75, y/o el valor de S es superior o igual a 5; (h) la resina termoplástica modificada es una resina C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada o una resina C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, y el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 30, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior o igual a 0,90, y/o el valor de S es superior o igual a 10; y/o (i) la resina termoplástica modificada es C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, donde el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,19, y el porcentaje en peso de oligómero es menor o igual a 13, y/o el valor de T₁₀/T_{máx} es superior a 0,90, y/o el valor de S es superior o igual a 16.

En otras realizaciones de tales composiciones no vulcanizadas descritas por la Fórmula I, donde el oligómero se determina por GPC, las composiciones descritas poseen una o más de las siguientes propiedades: (a) la resina termoplástica modificada es una resina PMR, el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,14 K/(g/mol), el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior o igual a 0,02, y el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es menor o igual a 0,1; (b) la resina termoplástica modificada es una resina C5, y en donde: el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,03, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,17; (c) la resina termoplástica modificada es una resina C5/C9, y en donde: el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,03, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,17; (d) la resina termoplástica modificada es una resina C9, el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,09 K/(g/mol), el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior o igual a 0,09 K/(g/mol). igual a 0,05, y el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,25; (e) la resina termoplástica modificada es una resina DCPD hidrogenada o parcialmente hidrogenada, el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,25 K/(g/mol), y en donde: el oligómero tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior

a 0,16, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,55; (f) la resina termoplástica modificada es una resina C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada y/o una resina C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, y en donde: el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,15, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,45; (g) la resina termoplástica modificada es una resina C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, el valor de Tg/Mz es superior a 0,19 K/(g/mol), y en donde: el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior o igual a 0,08 o 0,05 o 0,02, y el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,3; y/o (h) la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, y: el valor de Tg/Mz es superior o igual a 0,30 K/(g/mol), teniendo el oligómero un peso molecular inferior de 300 g/mol es inferior a 0,08, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,40, o el valor de Tg/Mz es inferior a 0,30 K/(g/mol), el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,09, o el oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,25.

En tales realizaciones de las composiciones no vulcanizadas descritas en la presente memoria, las composiciones poseen una o más de las siguientes propiedades: una temperatura de transición vítrea (Tg) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una mezcla de 50:50 % en peso de la resina termoplástica y el al menos un polímero está al menos 1°C más cerca de una Tg de Fox pronosticada en comparación con la Tg de una resina convencional no modificada de un tipo idéntico que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de las resinas termoplásticas modificadas y determinado en condiciones de ensayo idénticas; un valor de VOC y/o FOG medido según VDA 278, o valores de hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) y/o hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH), que es inferior a los valores de VOC, FOG, MOSH y/o MOAH exhibidos por una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada; y/o menos tinción superficial de áreas cercanas o en contacto con la composición en comparación con una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada.

En realizaciones adicionales de tales composiciones definidas por la Fórmula I, la resina termoplástica modificada está presente en una cantidad de 5 a 400 phr, de 5 a 120 phr, de 5 a 100 phr, de 5 a 40 phr, de 5 a 30 phr, o de 5 a 10 phr y/o las composiciones comprenden adicionalmente al menos uno de sílice, negro de carbono, un agente de acoplamiento de silano, un aceite de procesamiento, un compuesto de zinc, una cera, un agente vulcanizante, un retardante de vulcanización, un acelerador de la vulcanización y/o un antioxidante.

También se describen artículos que comprenden las composiciones no vulcanizadas definidas por la Fórmula I, tales como un adhesivo, un laminado, una cinta, un revestimiento termosellado, una tapa termosellada, un artículo higiénico desechable, una masilla, un mástique, un vidrio aislante (IG), una cubierta de puente, membrana impermeabilizante, compuesto impermeabilizante, contrapiso, compuesto de inundación/carga de cables, compuesto moldeado de lámina de baja contracción, compuesto moldeado en masa, compuesto sobremoldeado, compuesto de poliéster, material compuesto de vidrio, un plástico reforzado con fibra de vidrio, un agente de acoplamiento para materiales compuestos de madera y plástico, un compuesto extruido de cloruro de polivinilo, un compuesto poliacrílico combinado, una colada de precisión a la cera perdida, una composición de cera para colada de inversión, una vela, una ventana, una película, una junta, un sello, una junta tórica, una pieza moldeada de un vehículo de motor, una pieza extruida de un vehículo de motor, un sellador, una prenda de vestir, un aditivo de perfil bajo para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC), un apresto para telas tejidas, un apresto para telas no tejidas, un aditivo/coadyuvante de procesamiento de caucho, una suela de zapato, una banda de rodadura de neumático, un flanco de neumático, un revestimiento interior de neumático, una escobilla de goma de neumático, un perfil de núcleo de neumático, una correa de neumático, un hombro de neumático, un perfil de cinturón de neumático, una capa de carcasa de neumático, un alambre de talón de neumático, un perfil de cable de neumático, un perfil de cuerno de neumático, un bandaje de neumático, una cámara de aire, una manguera, un cinturón, una correa, una cámara, un freno o un componente del motor; donde el adhesivo es un adhesivo de envasado, adhesivo apto para contacto con alimentos, adhesivo de envasado para contacto indirecto con alimentos, adhesivo de montaje de productos, adhesivo para trabajar la madera, adhesivo para suelos, adhesivo de montaje de automóviles, adhesivo estructural, adhesivo sensible a la presión (PSA), cinta PSA, etiqueta PSA, película protectora PSA, adhesivo de laminación, adhesivo de envasado flexible, adhesivo de termosellado, adhesivo industrial, adhesivo de construcción no tejido higiénico, adhesivo higiénico de integridad del núcleo y/o adhesivo higiénico de fijación elástica.

Breve descripción de los dibujos

La invención se describirá ahora con referencia a los dibujos. Los dibujos adjuntos, que se incorporan y constituyen una parte de esta memoria descriptiva, ilustran ciertas realizaciones y, junto con la descripción escrita, sirven para explicar ciertos principios de las construcciones y métodos descritos en la presente memoria.

La Figura 1A, la Figura 1B, la Figura 1C, y la Figura 1D son gráficos de correlación que muestran la relación lineal entre el porcentaje de oligómero determinado por análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución frente a cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando métodos de patrones de poliestireno para resinas termoplásticas modificadas y resinas termoplásticas no modificadas. La Figura 1A muestra el área porcentual integrada por GPC bajo la curva para moléculas inferior a 600 g/mol para resinas convencionales ($y = 1,061x + 12,13$,

$R^2 = 0,704$) frente al porcentaje de oligómero determinado por TGA de alta resolución. La Figura 1B muestra el área porcentual integrada GPC bajo la curva para moléculas inferior a 300 g/mol para resinas convencionales ($y = 0,9405x - 13,73$, $R^2 = 0,7206$) frente al porcentaje de oligómero determinado por TGA de alta resolución. La Figura 1C muestra el área porcentual integrada GPC bajo la curva para moléculas inferior a 600 g/mol para resinas modificadas ($y = 1,5146x + 19,422$, $R^2 = 0,3404$) frente al porcentaje de oligómero determinado por TGA de alta resolución. La Figura 1D muestra el área porcentual integrada GPC bajo la curva para moléculas inferior a 300 g/mol para resinas modificadas ($y = 0,4451x - 0,9992$, $R^2 = 0,5338$) frente al porcentaje de oligómero determinado por TGA de alta resolución.

La Figura 2 muestra un gráfico de la temperatura de transición vítrea (K) frente al peso molecular (g/mol) según la ecuación de Flory-Fox, que describe las diferencias de propiedades de composición entre las resinas termoplásticas que poseen un valor de M_n inferior a aproximadamente 5000 g/mol y los polímeros que poseen un valor de M_n superior a aproximadamente 5.000 g/mol, basado en cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando patrones de poliestireno.

La Figura 3 muestra el resultado de la separación de resina termoplástica modificada medida con GPC de alta resolución.

La Figura 4A, la Figura 4B, y la Figura 4C muestran representaciones gráficas de GPC de las resinas termoplásticas de partida Picco® AR85, Pico® A100 y Piccotac® 1095, y resinas termoplásticas modificadas de las mismas, respectivamente.

La Figura 5 muestra una representación gráfica a modo de ejemplo de análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución que muestra la pérdida de peso frente a la temperatura y la primera derivada de la representación gráfica para una resina termoplástica de DCPD modificada.

La Figura 6 muestra una representación gráfica a modo de ejemplo que muestra la pérdida de peso frente a la temperatura y la primera derivada de la representación gráfica para una resina termoplástica de PMR no modificada.

La Figura 7 muestra una representación gráfica a modo de ejemplo que muestra la pérdida de peso frente a la temperatura y la primera derivada de la representación gráfica para una resina termoplástica de PMR modificada.

La Figura 8 muestra un diagrama de araña de los resultados de rendimiento de los neumáticos de Kristalex® F-85, Kristalex® F-115, y la resina termoplástica modificada.

Descripción detallada

Debe entenderse que la siguiente descripción detallada se proporciona para brindar al lector una comprensión más completa de ciertas realizaciones, características y detalles de aspectos de la invención, y no debe interpretarse como una limitación del alcance de la invención.

Definiciones

Ciertos términos usados a lo largo de esta descripción se definen a continuación para que la presente invención pueda entenderse más fácilmente. Se establecen definiciones adicionales a lo largo de la descripción.

Cada término que no se define explícitamente en la presente solicitud debe entenderse que tiene un significado comúnmente aceptado por los expertos en la materia. Si la construcción de un término lo dejara sin sentido o esencialmente sin sentido en su contexto, la definición del término debe tomarse de un diccionario convencional.

El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en la presente memoria, a menos que se indique expresamente lo contrario, se consideran aproximaciones como si los valores mínimo y máximo dentro de los intervalos establecidos estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente". En este contexto, el término "aproximadamente" pretende abarcar el valor indicado $\pm$ una desviación del 1%, 2%, 3%, 4% o no más del 5% del valor indicado. De esta manera, se pueden usar ligeras variaciones por encima y por debajo de los intervalos indicados para lograr sustancialmente los mismos resultados que los valores dentro de los intervalos. Además, la descripción de estos intervalos pretende ser un intervalo continuo que incluye todos los valores entre los valores mínimo y máximo.

A menos que se indique lo contrario, el % de sólidos o el % en peso (% en peso) se indican en referencia al peso total de una formulación, emulsión o disolución específica.

A menos que se indique lo contrario, las expresiones "polímero" y "resina termoplástica" no necesariamente significan lo mismo, pero incluyen tanto homopolímeros que tienen la misma unidad recurrente a lo largo de la estructura principal, como copolímeros que tienen dos o más unidades recurrentes diferentes a lo largo de la estructura principal. Por ejemplo, polímero se refiere a una molécula que tiene un peso molecular promedio superior a 5000 g/mol, medido por GPC, mientras que una "resina termoplástica" se refiere a una molécula que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 5000 g/mol, medido por GPC. Tales polímeros o resinas termoplásticas incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, materiales preparados por condensación, catiónica, aniónica, Ziegler-Natta, transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) o polimerización por radicales libres.

Además, las expresiones "resina termoplástica" o "resina termoplástica de partida" cuando se usa solo se refiere a la resina termoplástica no modificada o no modificada. Además, mientras que el término "polímero" pretende abarcar elastómeros, el término "elastómero" no necesariamente abarca todos los polímeros. En otras palabras, como saben los expertos en la materia, no todos los polímeros son elastómeros.

- 5 Las expresiones "**que comprende**" (y sus variaciones gramaticales) tal como se usan en la presente memoria se usa en el sentido inclusivo de "tener" o "incluir" y no en el sentido exclusivo de "consistir solo en".

Los términos "**un/a**" y "**el/la**" como se usan en la presente memoria se entiende que abarcan uno o más de los componentes, es decir, tanto el plural como el singular.

- 10 El "**phr**" indicado significa partes por cien partes de caucho por peso, y se usa en esta memoria descriptiva para referirse a la cantidad convencional establecida en la industria del caucho para recetas de mezclas. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales en este contexto siempre se basa en 100 partes en peso del peso total de todos los cauchos presentes en la mezcla. Las resinas termoplásticas mencionadas anteriormente no se consideran caucho en el contexto de esta descripción.

- 15 Un "**polímero termoplástico**" se refiere a un polímero que tiene un peso molecular promedio en número superior a 5000 g/mol, medido por GPC, que no tiene sitios reticulados covalentemente entre macromoléculas de polímero individuales y se vuelve líquido, maleable o moldeable por encima de una temperatura específica, y luego regresa a un estado sólido al enfriarse. En muchos casos, los polímeros termoplásticos también son solubles en medios disolventes orgánicos apropiados.

- 20 El término "**vulcanizado**" como se usa en la presente memoria significa someter una composición química, tal como un polímero, por ejemplo, una composición de polímero elastomérico y/o termoplástico, a un proceso químico que incluye la adición de azufre u otros curativos, activadores y/o aceleradores similares a alta temperatura. (Véanse, por ejemplo, los documentos WO 2007/033720, WO 2008/083242, y PCT/EP2004/052743). Los curativos y aceleradores actúan para formar reticulaciones, o puentes químicos, entre cadenas de polímeros individuales. Los agentes de curado se refieren colectivamente a agentes de vulcanización de azufre y aceleradores de vulcanización. Los agentes de vulcanización de azufre adecuados incluyen, por ejemplo, azufre elemental (azufre libre) o agentes de vulcanización dadores de azufre que hacen que el azufre esté disponible para la vulcanización a una temperatura de aproximadamente 140°C a aproximadamente 190°C. Los ejemplos adecuados de agentes vulcanizantes dadores de azufre incluyen disulfuro de amino, polisulfuro polimérico y aductos de olefina de azufre. Las composiciones poliméricas descritas en la presente memoria que pueden vulcanizarse pueden incluir, en algunas realizaciones, también uno o más aceleradores de vulcanización. Los aceleradores de vulcanización controlan el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y afectan a las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de vulcanización incluyen aceleradores primarios y aceleradores secundarios. Los aceleradores adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de mercapto benzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de benzotiazol, difenil guanidina, ditiocarbamato de zinc, disulfuro de alquilfenol, xantato de butilo de zinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-oxidietileno benzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difenil tiourea, ditiocarbamil sulfenamida, N,N-diisopropil benzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercapto toluimidazol, ditio bis (N-metil piperazina), ditio bis (N-beta-hidroxietil piperazina) y ditio bis(dibencilamina). Otros aceleradores de vulcanización incluyen, por ejemplo, tiuram y/o derivados de morfolina. Además, los compuestos vulcanizados también en algunas realizaciones incluyen uno o más agentes de acoplamiento de silano tales como, por ejemplo, organosilanos bifuncionales que poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi en el átomo de silicio como grupo saliente, y como otra funcionalidad, que tiene un grupo que opcionalmente puede sufrir una reacción química con los dobles enlaces del polímero después de la división. Este último grupo puede constituir, por ejemplo, los siguientes grupos químicos: SCN, -SH, -NH₂ o -Sx- (donde x es de 2 a 8). Por lo tanto, los vulcanizados, es decir, las mezclas a vulcanizar, incluyen en algunas realizaciones varias combinaciones de ejemplos de agentes de acoplamiento de silano tales como 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-tiocianato-propil-trimethoxisilano o 3,3'-bis(triethoxisililpropil)-polisulfuro con 2 a 8 átomos de azufre tales como, por ejemplo, 3,3'-bis(triethoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD), o mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre que tienen un contenido diferente de los diferentes sulfuros, como se describe con más detalle a continuación.

- 50 El término "**M_w**" como se usa en la presente memoria es el peso molecular promedio en peso y se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC) según la metodología que se describe a continuación. Los valores informados en la presente memoria se informan como pesos equivalentes de poliestireno.

El término "**M_n**" cuando se usa en la presente memoria significa el peso molecular promedio en número en g/mol, es decir, el peso molecular promedio estadístico de todas las cadenas de polímero en la muestra, o el peso total de todas las moléculas en una muestra de polímero dividido por el número total de moléculas presentes.

- 55 El término "**M_z**" cuando se usa en la presente memoria significa el peso molecular promedio z en g/mol y se determina normalmente por equilibrio de sedimentación (ultracentrifugación) y dispersión de luz. En este caso, M_z se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según los métodos que se describen a continuación. M_z es la posición de equilibrio termodinámico de un polímero donde la molécula de polímero se distribuye según su tamaño molecular. Este valor se usa en algunos casos como una indicación de la cola de alto peso molecular en la resina

termoplástica.

El término "**T₁₀**" como se usa en la presente memoria significa la temperatura (en grados Celsius) a la que la resina termoplástica modificada pierde aproximadamente el 10% de su peso inicial medido por análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución usando las metodologías descritas a continuación.

- 5 **"Análisis termogravimétrico de alta resolución"** (TGA de alta resolución) como se utiliza en la presente memoria indica una extensión de la TGA convencional en donde la velocidad de calentamiento varía en función de la velocidad de pérdida de peso de la muestra, p. ej., cambios en la velocidad de descomposición de la muestra. Las velocidades de descomposición más rápidas desencadenan velocidades de calentamiento más bajas en TGA de Alta-Res. El enfoque TGA de alta resolución (Alta-Res) permite el uso de altas velocidades de calentamiento durante las regiones sin pérdida de peso, luego reduce automáticamente la velocidad de calentamiento durante una transición de pérdida de peso. Por lo tanto, la TGA de Alta-Res mejora la resolución de múltiples componentes en un sistema de polímeros mixtos, tal como las composiciones de resina. (Véase, por ejemplo, Salin et al., "Kinetic analysis of high-resolution TGA variable heating rate data", J. Appl. Polym. Sci., 47: 847-856 (1993), y Sepe, M.P., "Thermal Analysis of Polymers", volumen 95 de RAPRA Technology Limited Shawbury: Informes de revisión de Rapra, iSmithers Rapra Publishing, 1997). Obsérvese que siempre que se mencione "TGA" en la presente memoria, la técnica indicada es TGA de "alta resolución" en todos los casos.

- 20 **"Temperatura de transición vítrea (Tg)"** es una transición de segundo orden y es el intervalo de temperatura en el que el material amorfo cambia reversiblemente de un estado sólido duro, rígido o "vítreo" a un estado viscoso más flexible, compatible o "gomoso", y se mide en grados Celsius o grados Fahrenheit. La Tg no es lo mismo que la temperatura de fusión. La Tg se puede determinar usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) como se describe a continuación en el Ejemplo 2.

- 25 **"Resina termoplástica modificada"** cuando se usa en la presente memoria significa una resina termoplástica que ha sido procesada o tratada para eliminar un porcentaje de dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros (oligómeros) de la resina termoplástica no modificada. Resina termoplástica significa cualquier resina termoplástica conocida que tenga un peso molecular promedio en número inferior a 5000 g/mol medido por GPC usando, por ejemplo, las metodologías de GPC que se describen a continuación.

- 30 **"Resina termoplástica no modificada"** cuando se usa en la presente memoria significa una resina termoplástica, o resinas termoplásticas de partida, tales como PMR, C5, C5/C9, C9, DCPD, terpeno/politerpeno e indeno-cumarona (IC), como se describe a continuación. Resina termoplástica significa cualquier resina termoplástica conocida que tenga un peso molecular promedio en número inferior a 5000 g/mol medido por GPC. Las resinas termoplásticas no modificadas incluyen versiones hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas y no hidrogenadas de estas resinas. Por ejemplo, DCPD incluye DCPD modificado con compuestos aromáticos, así como DCPD hidrogenado y parcialmente hidrogenado y/o DCPD hidrogenado y parcialmente hidrogenado modificado con compuestos aromáticos. La resina C9 incluye, por ejemplo, resinas C9 modificadas alifáticas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas, C9 hidrogenadas y C9 modificadas alifáticas hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas. Asimismo, las resinas PMR incluyen PMR hidrogenado y parcialmente hidrogenado y C5 incluye resina C5 hidrogenada y parcialmente hidrogenada.

- 40 El término "**PMR**" como se usa en la presente memoria significa resinas termoplásticas de monómero puro. Las resinas termoplásticas de monómero puro se producen a partir de la polimerización de monómeros basados en estireno, tales como estireno, alfa-metil estireno, vinil tolueno y otros estirenos sustituidos con alquilo. Las resinas termoplásticas de monómero puro se producen mediante cualquier método conocido en la técnica. Las materias primas de monómero puro para la producción de resinas termoplásticas de monómero puro son, en algunos casos, especies monoméricas altamente purificadas o generadas sintéticamente. Por ejemplo, se puede generar estireno a partir de etilbenceno o alfa-metilestireno a partir de cumeno. En una realización, las resinas termoplásticas de hidrocarburos monoméricos puros se preparan mediante polimerización catiónica de monómeros basados en estireno, tales como estireno, alfa-metil estireno, viniltolueno y otros estirenos sustituidos con alquilo, utilizando catalizadores de polimerización de Friedel-Crafts, tal como ácidos de Lewis (p. ej., boro trifluoruro (BF₃), complejos de trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio (AlCl₃) y cloruros de alquilaluminio). Los catalizadores ácidos sólidos también se pueden utilizar para producir resinas termoplásticas de monómero puro. Las resinas termoplásticas de monómero puro descritas en la presente memoria son resinas no hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas o completamente hidrogenadas. El término "hidrogenado" como se usa en la presente memoria también se indica alternativamente en la forma abreviada "H2" y cuando H2 se usa antes o después de un tipo de resina, se pretende indicar que el tipo de resina está hidrogenado o parcialmente hidrogenado, tal como "PMR H2" y "C5 H2" por ejemplo. Cuando se usa "H2" en la presente memoria, se entiende que "H2" abarca tanto muestras de resina totalmente hidrogenadas como muestras de resina parcialmente hidrogenadas. Por lo tanto, "H2" se refiere a la condición en la que la resina está totalmente hidrogenada o al menos parcialmente hidrogenada. Las resinas termoplásticas de monómero puro se obtienen en algunos casos como resinas termoplásticas de hidrocarburo estirénico Piccolastic®, resinas termoplásticas de hidrocarburos estirénicos/alquilestirénicos Kristalex®, resinas termoplásticas de hidrocarburos alquilestirénicos Piccotex® y resinas termoplásticas de monómero puro hidrogenadas o parcialmente hidrogenadas Regalrez® de Eastman Chemical Company (Kingsport, TN, EE. UU.).

El término "**resina termoplástica C5**" como se usa en la presente memoria, significa resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos C5 que se producen a partir de la polimerización de monómeros que comprenden especies de olefinas C5 y/o C6 que hierven en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C a presión atmosférica. Estos monómeros se generan normalmente a partir de procesamiento de petróleo, por ejemplo, craqueo.

Las resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos C5 de esta invención se pueden producir mediante cualquier método conocido en la técnica. En una realización, las resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos C5 se preparan mediante polimerización catiónica de una alimentación de petróleo craqueado que contiene parafinas C5 y C6, olefinas y diolefinas, también denominadas "monómeros C5". Estas corrientes de monómeros se componen de monómeros polimerizables catiónicamente, tal como 1,3-pentadieno, que es el componente reactivo principal junto con ciclopenteno, penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-2-penteno, ciclopentadieno y dicitopentadieno. Las polimerizaciones se catalizan utilizando catalizadores de polimerización de Friedel-Crafts como los ácidos de Lewis (por ejemplo, trifluoruro de boro (BF₃), complejos de trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio (AlCl₃) y cloruros de alquilaluminio). Además de los componentes reactivos, los componentes no polimerizables en la alimentación incluyen hidrocarburos saturados que, en algunos casos, se destilan junto con los componentes insaturados, tales como pentano, ciclopentano o 2-metilpentano. Los catalizadores ácidos sólidos también se pueden utilizar para producir resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos C5. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos C5 incluyen resinas no hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas o completamente hidrogenadas. Las resinas termoplásticas alifáticas C5 se pueden obtener como Resinas termoplásticas C5 H2 Piccotac® C5 y Eastotac® de Eastman Chemical Company (Kingsport, TN, EE. UU.).

La expresión "**resina termoplástica C5/C9**" como se usa en la presente memoria, significa una resina termoplástica de hidrocarburo alifático/aromático C5/C9 que se produce a partir de la polimerización de monómeros que comprenden al menos una especie aromática C8, C9 y/o C10 insaturada que hierve en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C a presión atmosférica y al menos un monómero que comprende especies de olefinas C5 y/o C6 que hierven en el intervalo de aproximadamente 20°C a aproximadamente 200°C a presión atmosférica. En una realización, las especies C5 y/o C6 incluyen parafinas, olefinas y diolefinas, también denominadas "**monómeros C5**". Estas corrientes de monómeros se componen de monómeros catiónicamente polimerizables tales como 1,3-pentadieno, que es el principal componente reactivo junto con ciclopenteno, penteno, 2-metil-2-buteno, 2-metil-2-penteno, ciclopentadieno y dicitopentadieno. En una realización, los monómeros C8, C9 y/o C10 aromáticos insaturados se derivan de destilados de petróleo resultantes del craqueo de nafta y se denominan "**monómeros C9**". Estas corrientes de monómeros se componen de monómeros catiónicamente polimerizables tales como estireno, alfa metil estireno, beta-metil estireno, vinil tolueno, indeno, dicitopentadieno, divinilbenceno y otros derivados sustituidos con alquilo de estos componentes. En algunos casos, la polimerización catiónica se cataliza con catalizadores de polimerización de Friedel-Crafts, tales como ácidos de Lewis (p. ej., trifluoruro de boro (BF₃), complejos de trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio (AlCl₃) y cloruros de alquilaluminio). Los catalizadores ácidos sólidos también se utilizan para producir resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos C5/C9. Además de los componentes reactivos, los componentes no polimerizables incluyen hidrocarburos aromáticos tales como xileno, etilbenceno, cumeno, etiltolueno, indano, metilindano, naftaleno y otros específicos similares. Los componentes no polimerizables de la corriente de alimentación se incorporan en algunas realizaciones a las resinas termoplásticas mediante reacciones de alquilación. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos/aromáticos C5/C9 incluyen resinas no hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas e hidrogenadas. Las resinas termoplásticas alifáticas/aromáticas C5/C9 se pueden obtener como la resina termoplástica Piccotac® de Eastman Chemical Company. La proporción de C5 a C9 no está limitada. En otras palabras, la cantidad de monómero C5 en la resina termoplástica C5/C9 puede variar entre 0,1 y 100% y viceversa, la cantidad de monómero C9 en la resina termoplástica C5/C9 puede variar entre 0,1 y 100%.

La expresión "**resina termoplástica C9**" Tal como se usa en la presente memoria, significa una resina termoplástica de hidrocarburo C9 aromático que es una resina termoplástica producida a partir de la polimerización de monómeros que comprenden especies aromáticas C8, C9 y/o C10 insaturadas que hierven en el intervalo de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C a presión atmosférica. Estos monómeros se generan normalmente a partir del procesamiento del petróleo, p. ej., craqueo. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos C9 aromáticos de esta invención se pueden producir mediante cualquier método conocido en la técnica. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos aromáticos C9 se preparan en una realización por polimerización catiónica de monómeros aromáticos C8, C9 y/o C10 insaturados derivados de destilados de petróleo resultantes del craqueo de nafta y se denominan "monómeros C9". Estas corrientes de monómeros se componen de monómeros catiónicamente polimerizables tales como estireno, alfa metil estireno (AMS), beta-metil estireno, vinil tolueno, indeno, dicitopentadieno, divinilbenceno y otros derivados sustituidos con alquilo de estos componentes. Los monómeros de olefina alifática con cuatro a seis átomos de carbono también están presentes durante la polimerización en algunas realizaciones de resinas C9. En algunos casos, la polimerización se cataliza utilizando catalizadores de polimerización de Friedel-Crafts, tal como los ácidos de Lewis (p. ej., trifluoruro de boro (BF₃), complejos de trifluoruro de boro, tricloruro de aluminio (AlCl₃) y cloruros de alquilaluminio). Además de los componentes reactivos, los componentes no polimerizables incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, hidrocarburos aromáticos tales como xileno, etilbenceno, cumeno, etiltolueno, indano, metilindano, naftaleno y otras especies químicas similares. Los componentes no polimerizables de la corriente de alimentación se incorporan en algunas realizaciones a las resinas termoplásticas mediante reacciones de alquilación. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos C9 incluyen resinas no hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas o completamente hidrogenadas. Las resinas termoplásticas de hidrocarburos aromáticos C9 se pueden obtener como

la resina termoplástica C9 Picco® y las resinas termoplásticas de hidrocarburos alifáticos hidrogenados y alifáticos/aromáticos parcialmente hidrogenados C9 H2 se pueden obtener como la resina termoplástica Regalite® de Eastman Chemical Company.

La expresión "**resina termoplástica DCPD**" como se usa en la presente memoria significa resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD), más comúnmente formada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de dicitopentadieno en presencia de un catalizador ácido fuerte, tal como ácido maleico o ácido sulfúrico acuoso, o polimerización térmica. El dicitopentadieno también se forma en algunas realizaciones mediante una reacción de Diels Alder a partir de dos moléculas de ciclopentadieno y existe en dos estereoisómeros: endo-DCPD y exo-DCPD. Por lo general, más del 90% de las moléculas de DCPD presentes en las calidades comerciales de DCPD están en forma endo. Las resinas termoplásticas de DCPD incluyen resinas DCPD modificadas con compuestos aromáticos, así como resinas hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas y no hidrogenadas, aunque en la mayoría de los casos en la presente memoria solo se describe DCPD H2 ya que es la forma de DCPD comercialmente más fácilmente disponible. El DCPD modificado con aromáticos también se contempla como una resina termoplástica de DCPD. La modificación aromática es, por ejemplo, por medio de aceite de resina C9, estireno o alfa metil estireno (AMS) y similares. El DCPD hidrogenado y parcialmente hidrogenado y la resina DCPD modificada con compuestos aromáticos hidrogenada y parcialmente hidrogenada están disponibles comercialmente como la resina Escorez® de la serie 5000 (ExxonMobil Chemical Company, TX, EE. UU.).

La expresión "**resina termoplástica de terpeno**" o "**resina de politerpeno**" como se usa en la presente memoria significa resinas termoplásticas producidas a partir de al menos un monómero de terpeno. Por ejemplo, α -pineno, β -pineno, d-limoneno y dipenteno pueden polimerizarse en presencia de cloruro de aluminio para proporcionar resinas termoplásticas de politerpeno. Otros ejemplos de resinas termoplásticas de politerpeno incluyen las resinas termoplásticas de terpeno Sylvares® TR 1100 y Sylvatrax® 4125 (AZ Chem Holdings, LP, Jacksonville, FL, EE. UU.) y la resina termoplástica de terpeno Piccolyte® A125 (Pinova, Inc., Brunswick, GA, EE. UU.). Las resinas termoplásticas de terpeno también se pueden modificar con compuestos aromáticos. Las resinas termoplásticas de terpeno Sylvares® ZT 105LT y Sylvares® ZT 115 LT están modificadas aromáticamente (AZ Chem Holdings, LP, Jacksonville, FL, EE. UU.).

La expresión "**resina termoplástica IC**" o "**resina IC**" como se usa en la presente memoria, significa resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), es decir, una resina de terpeno termoplástica sintética formada utilizando materias primas de indeno y cumarona hechas de nafta de disolvente pesado obtenida de la destilación de alquitrán de hulla, que es un subproducto de la producción de coque. La nafta de disolvente pesado es rica en cumarona e indeno, pero sobre todo en indeno, y puede estar modificada con fenol. Estas materias primas se pueden formar por polimerización en BF_3 o eteratos de BF_3 . Los catalizadores se pueden eliminar mediante un lavado alcalino o con cal después de la polimerización. La resina se puede aislar por destilación de vapor de la nafta sin reaccionar. Las resinas termoplásticas IC se pueden usar como plastificantes y aseguran propiedades de tracción-deformación a altos niveles. Ejemplos de tales resinas incluyen indeno-cumarona C Novares® y resina termoplástica de indeno-cumarona modificada con fenol CA Novares®, que está disponible comercialmente de Rütgers Germany GmbH., Duisburg, Alemania.

Debe entenderse que, dentro de las definiciones anteriores de ciertos tipos de resinas termoplásticas, tales como DCPD, PMR, C5, C9, C5/C9, IC, terpenos y similares, incluidas las versiones hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas y no hidrogenadas de estas resinas, que estas resinas termoplásticas incluyen resinas de tipos similares generadas mezclando o combinando materias primas diferentes para producir mezclas heterogéneas de las materias primas utilizadas para generar las resinas termoplásticas. Además, debe entenderse que al menos con respecto a las resinas termoplásticas de terpeno y PMR discutidas en la presente memoria, estas resinas termoplásticas abarcan diversos derivados conocidos de tales resinas termoplásticas tales como versiones de las resinas modificadas con fenol et alofonia.

La expresión "**oligómeros de resina termoplástica**" u "**oligómero**" se refiere a las especies de dímero, trímero, tetrámero y/o pentámero de monómeros polimerizados que comprenden la resina termoplástica.

El término "**dímero**" como se usa en la presente memoria significa un resto que abarca dos unidades unidas covalentemente de un monómero. Por ejemplo, en la síntesis de una resina termoplástica mediante la polimerización de uno o más tipos de monómeros, un dímero es una especie que comprende dos de los monómeros. El dímero puede ser un homodímero o heterodímero o una mezcla de combinaciones de los mismos.

El término "**trímero**" como se usa en la presente memoria significa un resto que abarca tres unidades unidas covalentemente de un monómero. Por ejemplo, en la síntesis de una resina termoplástica mediante la polimerización de uno o más tipos de monómeros, un trímero es una especie que comprende tres de los monómeros. El trímero puede ser un homotrímero o heterotrímero o una mezcla de combinaciones de los mismos.

El término "**tetrámero**" como se usa en la presente memoria significa un resto que abarca cuatro unidades unidas covalentemente de un monómero. Por ejemplo, en la síntesis de una resina termoplástica mediante la polimerización de uno o más tipos de monómeros, un tetrámero es una especie que comprende cuatro de los monómeros. El tetrámero puede ser un homotetrámero o heterotetrámero o una mezcla de combinaciones de los mismos.

El término "**pentámero**" como se usa en la presente memoria significa un resto que abarca cinco unidades unidas covalentemente de un monómero. Por ejemplo, en la síntesis de una resina termoplástica mediante la polimerización de uno o más tipos de monómeros, un pentámero es una especie que comprende cinco de los monómeros. El pentámero puede ser un homopentámero o heteropentámero o una mezcla de combinaciones de los mismos. El término "**oligómero**" u "**oligómeros**" como se usa en la presente memoria significa una mezcla o combinación de dímeros, trímeros, tetrámeros y pentámeros.

Resinas Modificadas

En la presente memoria se describen resinas termoplásticas de hidrocarburos modificados que son estructuras poliméricas de bajo peso molecular, es decir, M_n inferior a aproximadamente 5.000 g/mol, polimerizadas a partir de una mezcla de diferentes monómeros o un solo monómero. Los termoplásticos y las resinas termoplásticas son polímeros que se vuelven líquidos cuando se calientan y se solidifican cuando se enfrían. Se pueden volver a fundir y remodelar repetidamente, lo que permite reprocesar piezas y desechos. En la mayoría de los casos, estas resinas termoplásticas también son muy reciclables. Las resinas termoplásticas amorfas tienen una estructura molecular ordenada aleatoriamente que no posee un punto de fusión agudo. En cambio, los materiales amorfos se ablandan gradualmente a medida que aumenta la temperatura. Estos materiales cambian de viscosidad cuando se calientan. Las resinas termoplásticas amorfas son de flujo isotrópico, se encogen uniformemente en la dirección del flujo y transversalmente al flujo. Como resultado, los materiales amorfos suelen exhibir una menor contracción del molde y menos tendencia a deformarse que los materiales termoplásticos semicristalinos. Las resinas termoplásticas amorfas tienden a perder su resistencia rápidamente a temperaturas superiores a su temperatura de transición vítrea (T_g). Por encima de su temperatura de transición vítrea, T_g , y por debajo de su punto de fusión, T_m , si es semicristalino, las propiedades físicas de un termoplástico cambian drásticamente sin un cambio de fase asociado. Dentro de este intervalo de temperatura, la mayoría de los termoplásticos son gomosos debido a la alternancia de regiones cristalinas rígidas, si las hay, y regiones amorfas elásticas, que se aproximan a espirales aleatorias.

La polimerización de resinas termoplásticas a partir de unidades monoméricas se realiza normalmente en disolvente orgánico según procedimientos conocidos en la técnica. Luego, el disolvente se elimina por evaporación después del proceso de polimerización que da como resultado la resina termoplástica de hidrocarburo. Durante el proceso de evaporación, el disolvente se elimina selectivamente, pero la mayoría de los oligómeros (especies de dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros) permanecen en la resina termoplástica de hidrocarburo polimerizado.

Sin embargo, a veces se desea mejorar tales resinas termoplásticas para obtener propiedades físicas más deseables en diversas aplicaciones (indicadas a continuación). Sorprendentemente, se ha descubierto que eliminando selectivamente un porcentaje de los oligómeros de bajo peso molecular de las resinas termoplásticas polimerizadas, la T_g de la resina termoplástica modificada así creada aumenta con respecto a las resinas termoplásticas no modificadas. La disminución de la cantidad relativa de especies de dímero, trímero, tetrámero y pentámero de bajo peso molecular en resinas termoplásticas modificadas en comparación con resinas termoplásticas no modificadas se logra sin aumentar la cantidad de especies de alto peso molecular en la resina termoplástica modificada. Cuando se utilizan en algunas aplicaciones, por ejemplo, en un compuesto elastomérico de la banda de rodadura de un neumático, tales resinas termoplásticas modificadas proporcionan un equilibrio sorprendentemente mejorado entre el agarre en mojado y el rendimiento de la resistencia a la rodadura.

Las resinas termoplásticas útiles en este sentido, es decir, las resinas termoplásticas que se benefician de la modificación como se describe en la presente memoria, incluyen, entre otras, las siguientes: resinas termoplásticas PMR, DCPD, C5, C9, C5/C9, terpénicas e IC, por ejemplo, así como versiones hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas y no hidrogenadas de estas resinas. Otras resinas conocidas en la técnica también pueden modificarse con el proceso de modificación descrito para producir mejoras marcadas similares en las composiciones de resina que incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas.

Por lo tanto, especialmente en las composiciones de caucho elastomérico que comprenden resinas termoplásticas, se desea que se optimicen los siguientes parámetros de la resina termoplástica: bajo contenido de oligómero, lo que da como resultado un alto valor de T_g para obtener el mayor impacto en las propiedades viscoelásticas de las mezclas de resina termoplástica y elastómero, y un valor bajo de M_z para mantener una compatibilidad completa entre resina termoplástica y elastómero.

Por lo tanto, las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria se modifican en el sentido de que la cantidad de especies de peso molecular relativamente bajo, es decir, especies de resinas termoplásticas (monómeros, dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros) que tienen un valor de peso molecular (M_n) de menos de aproximadamente 600 g/mol, o 300 g/mol, se reducen en comparación con las correspondientes resinas termoplásticas no modificadas. La materia prima para las resinas termoplásticas modificadas normalmente se deriva del petróleo, pino, cáscara de cítricos o monómeros de hidrocarburos. La temperatura de transición vítrea (T_g) de las resinas termoplásticas modificadas descritas depende del peso molecular promedio numérico (M_n). Esta característica se describe mediante la ecuación de Flory-Fox (Fórmula II):

$$T_g(M_n) \approx T_{g,\infty} - K / M_n \quad \text{II}$$

Los valores de Tg y Mn de la ecuación de Flory-Fox son como se definen en la presente memoria. El símbolo $T_{g,\infty}$ se define como la temperatura de transición vítrea máxima que se puede lograr con un peso molecular infinito teórico. El valor de K es la constante empírica relacionada con el volumen libre presente en la muestra de resina polimérica termoplástica. Esta relación muestra que las resinas poliméricas termoplásticas con un valor de Mn superior a 5000 g/mol (polímeros) poseen una Tg constante, mientras que las estructuras poliméricas con un valor de Mn inferior a 5000 g/mol (resinas termoplásticas) muestran una fuerte dependencia del valor de Tg sobre el valor de Mn. Dada esta definición, está claro para un experto que las resinas termoplásticas difieren en composición de los polímeros.

Por lo tanto, se describen resinas termoplásticas modificadas que logran un alto valor de Tg mientras mantienen en gran medida el valor original de Mn de la correspondiente resina termoplástica no modificada. En una realización, el valor de Tg de la resina termoplástica modificada es de aproximadamente -50°C a 160°C. En otra realización, el valor de Tg es de aproximadamente 0°C a 140°C. En otra realización, el valor de Tg de la resina termoplástica modificada es de aproximadamente 20°C a 120°C. El valor de Tg de la resina termoplástica modificada puede variar entre -50°C, -40°C, -30°C, -20°C, -10°C, 0°C, 10°C, 20°C o 30°C, a cualquiera entre 120°C, 130°C, 140°C, 150°C y 160°C y todos los intervalos incluidos entre ellos.

En una realización, las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria poseen un peso molecular promedio en número (Mn) que tiene un valor de menos de aproximadamente 1000 g/mol. En otra realización, el valor de Mn de la resina termoplástica modificada es inferior a aproximadamente 850 g/mol. En otra realización más, el valor de Mn de la resina termoplástica modificada es inferior a aproximadamente 900 g/mol. Sin embargo, el valor Mn de la resina termoplástica modificada puede ser cualquier valor inferior a aproximadamente 1000 g/mol, 950 g/mol, 900 g/mol, 850 g/mol, 800 g/mol, 750 g/mol, 700 g/mol, 650 g/mol, 600 g/mol, 550 g/mol, 500 g/mol, 450 g/mol, 400 g/mol, 350 g/mol, 300 g/mol y 250 g/mol.

La cantidad de especies de oligómeros presentes en la resina termoplástica modificada, en otras palabras, la fracción de la resina termoplástica modificada que se compone de dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros, determinada por TGA de alta resolución, es en una realización inferior a aproximadamente 38% en peso. En otra realización, la cantidad de especies oligoméricas presentes en la resina termoplástica modificada es inferior a 15% en peso. En otra realización más, la cantidad de especies de oligómeros presentes en la resina termoplástica modificada es inferior a 10% en peso. Cabe señalar que dado que diferentes resinas termoplásticas comprenden diferentes cantidades de monómeros, dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros, la cantidad de cada especie específica puede cambiar o puede permanecer igual. Sin embargo, en general, la cantidad de la suma de todas estas especies es inferior a 40% en peso, 10% en peso o incluso inferior a 5% en peso. En otras realizaciones, la cantidad de especies oligoméricas presentes en la resina termoplástica modificada es inferior a 40% en peso, 38% en peso, 36% en peso, 34% en peso, 32% en peso, 30% en peso, 28% en peso, 26% en peso, 24% en peso, 22% en peso, 20% en peso, 18% en peso, 16% en peso, 14% en peso, 12% en peso, 10% en peso, 9% en peso, 8% en peso, 7% en peso, 6% en peso, 5% en peso, o incluso aproximadamente 4% en peso de la resina termoplástica total en la resina termoplástica modificada.

El peso molecular promedio z, Mz, de las resinas termoplásticas modificadas es preferiblemente inferior a 9500 g/mol, más preferiblemente inferior a 8000 g/mol y lo más preferiblemente inferior a 6000 g/mol. En otras realizaciones, la resina termoplástica modificada posee un valor de Mz inferior a aproximadamente 9.000 g/mol, 8500 g/mol, 8000 g/mol, 7500 g/mol, 7000 g/mol, 6500 g/mol, 6000 g/mol, 5500 g/mol, 5000 g/mol, 4500 g/mol, 4000 g/mol, 3500 g/mol, 3000 g/mol, 2500 g/mol, 2000 g/mol, 1500 g/mol, 1000 g/mol o aproximadamente 900 g/mol.

Los valores de Tg/Mz en todos los tipos de resina, ya sean modificadas o no modificadas, están generalmente entre aproximadamente 0,02 K/(g/mol) y aproximadamente 0,7 K/(g/mol). Las resinas convencionales generalmente poseen un valor de Mn tan bajo como aproximadamente 300 g/mol, pero son posibles valores más bajos.

Las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria también se pueden describir basándose en otras propiedades físicas. Además de los valores de Mn, Tg y porcentaje de especies oligoméricas, las resinas termoplásticas modificadas pueden describirse por la relación entre las variables de la siguiente Fórmula I:

$$S = \left(\frac{T_g}{M_z} \right) / \left[\text{Oligómero} \times \left(1 - \frac{T_{10}}{T_{máx}} \right) \right] \quad \text{I}$$

en donde Tg es la temperatura de transición vítrea en grados Celsius de la resina termoplástica;

en donde Mz es el peso molecular promedio z de la resina termoplástica;

en donde "Oligómero" es el porcentaje fraccionario de oligómero presente en la resina termoplástica modificada medido por análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) o por cromatografía de permeación en gel (GPC), definiéndose oligómero como compuestos dímero, trímero, tetrámero y/o pentámero del monómero que comprende el polímero de resina termoplástica;

en donde T₁₀ es la temperatura (en grados Celsius) a la que la resina termoplástica modificada pierde aproximadamente el 10% de su peso inicial medido por análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución;

y

en donde $T_{\text{máx}}$ es la temperatura (en grados Celsius) del valor máximo de la primera derivada de la resina termoplástica modificada medida por análisis termogravimétrico (TGA) de alta resolución.

El valor de "S" según la ecuación de Fórmula I de las resinas termoplásticas modificadas depende directamente de la forma en que se mide el valor de Oligómero, es decir, por TGA o GPC de alta resolución. Además, el valor de "S" depende también de si, cuando se mide el Oligómero por GPC, el valor se refiere a la fracción de resina que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol o inferior a 300 g/mol. Estos diversos intervalos para el valor de "S" se proporcionan en las Tablas 1A y 1B, para mediciones de GPC, y en la Tabla 1C para mediciones de TGA de alta resolución. Además, como se indica en las Tablas 1A, 1B y 1C, el valor de "S" depende del tipo de resina que se somete al proceso de modificación. Por ejemplo, como se indica en la Tabla 1B, el valor de S medido por GPC para resinas de los tipos C5, C5/C9, C5 H2 y C5/C9 H2, C9, PMR, PMR H2, C9 H2 y DCPD H2, los valores de S varían entre 2 y 30.000. Sin embargo, teóricamente, si el oligómero es tan bajo como 0,001, el valor de S puede ser tan alto como 4.000.000 o más. Por ejemplo, en una realización, el valor de Oligómero es de aproximadamente 0,01 y, por lo tanto, el valor de S es de 400.000 o más. Refiriéndose nuevamente a la Fórmula I, el delta más pequeño medido para $T_{10}/T_{\text{máx}}$ está a aproximadamente 2,27 grados de distancia. En tal realización donde $T_{10}/T_{\text{máx}}$ es tan bajo como aproximadamente 2,27, y el oligómero es tan bajo como aproximadamente 0,01, entonces el valor de S es tan alto como aproximadamente 784.000 o posiblemente mayor. Dados los mismos parámetros, en otra realización, si $T_{10}/T_{\text{máx}}$ es aproximadamente 1, y el oligómero es tan bajo como 0,01, entonces S en esta realización es tan alto como aproximadamente 1.800.000.

Las resinas termoplásticas modificadas poseen un valor de $T_{10}/T_{\text{máx}}$ de aproximadamente 0,70 a aproximadamente 0,98. En otras realizaciones, las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria poseen un valor $T_{10}/T_{\text{máx}}$ superior o igual a aproximadamente 0,75, 0,76, 0,77, 0,78, 0,79, 0,80, 0,85, 0,90, 0,91, 0,92, 0,93, 0,94, 0,95 o incluso 0,98.

En ciertas realizaciones, las resinas termoplásticas modificadas que tienen un $M_z < 9.000$ g/mol como se describe en la presente memoria poseen una reducción en el contenido de oligómero en comparación con las correspondientes resinas termoplásticas no modificadas. El contenido de oligómero de resina termoplástica modificada se refleja en la Tabla 1A, 1B y 1C, a continuación, y según lo determinado por las metodologías GPC (Tabla 1A y Tabla 1B) o TGA de alta resolución (Tabla 1C), dichas metodologías se describen en el Ejemplo 2, a continuación. Los valores de oligómero de resina termoplástica no modificada se proporcionan para comparación en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 1A: Propiedades de resinas termoplásticas modificadas que tienen un $M_z < 9.000$ g/mol, determinado por GPC (equivalentes de poliestireno)

Tipo de resina	Requisito Tg/Mz (K/(g/mol))	Y/O	% Resina < 300 g/mol	Y/O	% Resina < 600 g/mol
C5	-	Y	< 3, < 2 o < 1	Y/O	< 17, < 10 o < 5
C5/C9	-	Y	< 3, < 2 o < 1	Y/O	< 17, < 10 o < 5
C5 H2 y C5/C9 H2	-	Y	< 15, < 10 o < 5	Y/O	< 45, < 40 o < 30
C9	> 0,09	Y	< 5, < 3 o < 1	Y	< 25, < 20 o < 15
PMR	≥ 0,14	Y	≤ 2,5, < 1 o < 0,5	Y	≤ 19, < 10 o < 5
PMR H2	≥ 0,30	Y	< 10, < 5 o < 3	Y/O	< 45, < 40 o < 20
PMR H2	< 0,30	Y	< 10, < 5 o < 3	Y/O	< 30, < 20 o < 10
C9 H2	≥ 0,19	Y	≤ 10, < 7 o < 5	Y	< 34, < 30 o < 25
DCPD H2	> 0,25	Y	< 16, < 10 o < 5	Y/O	< 55, < 45 o < 40

Tabla 1B: Propiedades de resinas termoplásticas modificadas que tienen un Mz < 9.000 g/mol, determinado por GPC (equivalentes de poliestireno)

Tipo de resina	Requisito Valor S Tg/Mz (K/(g/mol))	Y/O	Valor S cuando el oligómero es < 600 g/mol	Valor S cuando el oligómero es < 300 g/mol
C5	-	Y	> 8, > 25, > 100 o > 200	> 36, > 100, > 1000 o > 2000
C5/C9	-	Y	8, > 25, > 1000 o > 2000	> 36, > 100, > 1000 o > 2000
C5 H2 y C5/C9 H2	-	Y	> 5, > 20 o > 50	> 10, > 20 o > 50
C9	> 0,09	Y	> 8, > 15, > 50 o > 100	> 38, > 50, > 1000 o > 3000
PMR	-	Y	> 14, > 56, > 100, > 500 o > 1000	> 67, > 100, > 500, > 1000, > 5000 o > 10.000
PMR H2	≥ 0,30	Y	> 8, > 12, > 40, > 55 o > 75	> 26, > 75, > 125, > 300, > 500, > 1000 o > 1500
PMR H2	< 0,30	Y	> 2, > 15, > 40, > 75 o > 125	> 5, > 50, > 100, > 500, > 1000 o > 2000
C9 H2	≥ 0,19	Y	> 6, > 10, > 35 o > 45	> 29, > 60, > 120 o > 300
DCPD H2	-	Y	> 5, > 10, > 50 o > 80	> 17, > 40, > 100, > 500 o > 1000

Tabla 1C: Propiedades de resinas termoplásticas modificadas que tienen un Mz < 9.000 g/mol, determinado por TGA de alta resolución

5

TGA DE ALTA RESOLUCIÓN					
Clase de resina	Requisito Tg/Mz (K/(g/mol))	Y/O	S	% de oligómero	T ₁₀ /T _{máx} (x100)
C5	-	Y	≥ 5, > 30, > 50, > 100, > 300, > 400 o > 600	< 14, < 8 o < 4	≥ 92, > 94 o > 98
C5/C9	-	Y	≥ 10, > 30, > 50, > 100, > 300, > 400 o > 600	< 15, < 8 o < 4	≥ 92, > 94 o > 98
C5 H2 y C5/C9 H2	-	Y	≥ 10, > 30, > 50, > 100, > 300, > 400 o > 600	< 30, < 20 o < 10	≥ 90, > 94 o > 98
C9	≥ 0,12	Y	≥ 16, > 30, > 50, > 100, > 500, > 1000, > 2000 o > 4000	≤ 15, < 8 o < 4	≥ 88, > 94 o > 98
PMR	≥ 0,14	Y	> 12, > 26, > 50, > 100, > 500, > 1000, > 2000 o > 4000	< 17, < 8 o < 4	≥ 90, > 94 o > 98

TGA DE ALTA RESOLUCIÓN					
Clase de resina	Requisito Tg/Mz (K/(g/mol))	Y/O	S	% de oligómero	T ₁₀ /T _{máx} (x100)
PMR H2	≥ 0,30	Y	≥ 22, > 30, > 50, > 100, > 300, > 600, > 800 o > 1000	≤ 16, < 8 o < 4	> 85, > 90 o > 94
PMR H2	< 0,30	Y	≥ 5, > 30, > 50, > 100, > 300, > 600, > 800, > 1000, > 1500 o > 2000	< 38, < 8 o < 4	> 75, > 90 o > 94
C9 H2	≥ 0,19	Y	≥ 16, > 30, > 50, > 100, > 150, > 175, > 200 o > 220	< 13, < 8 o < 4	≥ 90, > 94 o > 98
DCPD H2	> 0,25	Y	≥ 10, > 30, > 50, > 100, > 300, > 600, > 800 o > 1000	< 31, < 20 o < 10	> 85, > 90 o > 94

Es decir, la fracción de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria que tienen un peso molecular inferior a 600 g/mol, así como la fracción que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol, es decir, el porcentaje de oligómero se determina mediante gel. cromatografía de permeación (GPC) en la Tabla 1A y la Tabla 1B. La Tabla 1C también presenta las propiedades de las resinas termoplásticas modificadas determinadas por TGA de alta resolución. Las metodologías de GPC y TGA de alta resolución para determinar las fracciones de oligómeros de bajo peso molecular (oligómeros) de las resinas modificadas están relacionadas de manera lineal. (Véanse las Figuras 1A, 1B, 1C y 1D para ver las correlaciones).

Por lo tanto, como se establece en la Tabla 1A, por ejemplo, las resinas termoplásticas modificadas C5 y C5/C9 descritas en la presente memoria no tienen restricciones con respecto al valor Tg/Mz, el porcentaje de resina modificada que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol determinado por GPC es inferior al 3%, inferior al 2% o inferior al 1%, y/o el porcentaje de resina modificada que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol determinado por GPC es inferior al 17%, inferior al 10%, o menos del 5%. Es decir, cuando se determina mediante análisis GPC, el porcentaje de resina que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es una característica suficiente para definir la resina termoplástica modificada de C5 y C5/C9. Asimismo, el porcentaje de resina que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es una característica suficiente para definir la resina termoplástica modificada de C5 y C5/C9. Por otro lado, la Tabla 1A describe que con respecto a las resinas C9, por ejemplo, se deben cumplir ambas condiciones si se caracterizan por GPC. Es decir, la cantidad de oligómeros que tienen un peso molecular inferior a 300 g/mol en resinas C9 modificadas es inferior al 5%, inferior al 3% o inferior al 1%, y la cantidad de oligómeros que tienen un peso molecular inferior a 600 g/mol en resinas C9 modificadas es inferior al 25%, inferior al 20% o inferior al 15%. Por lo tanto, para las resinas C9, por ejemplo, deben cumplirse las dos condiciones establecidas para el % de oligómero para cumplir con la definición de una resina termoplástica modificada. Este es el significado atribuido a la columna "Y/O" en la Tabla 1A. Además, la Tabla 1A indica que estas cantidades de oligómeros que se encuentran en las resinas C9 termoplásticas modificadas son ciertas solo cuando las resinas C9 termoplásticas modificadas poseen un valor de Tg/Mz superior a 0,09 K/(g/mol).

Volviendo a la Tabla 1B, se observa que el valor de S, cuando se mide por GPC, cambia dependiendo de si el oligómero se define como % de resina inferior a 600 g/mol o % de resina inferior a 300 g/mol. Con referencia a la Fórmula I, se puede entender fácilmente que si el término de oligómero está en el denominador de la fracción que define el valor de S, cambiar el límite de oligómero inferior a 600 g/mol por inferior a 300 g/mol tendrá un impacto sobre el valor de S. Por lo tanto, la Tabla 1B enumera los diferentes valores de S que son posibles cuando se define una resina termoplástica modificada, dependiendo de si el oligómero se define por un límite del % de resina inferior a 600 g/mol en comparación con el % de resina inferior a 300 g/mol. Al igual que con la Tabla 1A, hay calificaciones adicionales en la definición de S en la Tabla 1B con respecto al valor de Tg/Mz para ciertos tipos de resinas iniciales. Por ejemplo, cuando el tipo de resina de partida es C9 H2, los valores de S proporcionados en la Tabla 1B solo son válidos para las resinas termoplásticas modificadas que también poseen un valor de Tg/Mz de ≥ 0,19 (K/(g/mol)).

Por otro lado, cuando se analiza por TGA de alta resolución, cuando el valor de Tg/Mz es como se define en la presente memoria para un cierto tipo de resina como se establece en la Tabla 1C, entonces las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria poseen una o más de las características proporcionadas en la Tabla 1C bajo el encabezado "TGA". Por lo tanto en la Tabla 1C, por ejemplo, en el contexto de la resina de partida C5, S es superior o igual a 5, y en algunas realizaciones superior a 30, y en otras realizaciones superior a 50. Donde hay un

guion ("-") indicado en cualquiera de las Tablas 1A, 1B o 1C, esto significa que no hay más restricciones en los valores de Tg/Mz con respecto a las propiedades de la resina modificada y que los valores de propiedad de la resina modificada indicados en la tabla para estas resinas se aplican a todos los valores de Tg/Mz.

Se observa además que con respecto a las calificaciones "Y/O" en las Tablas 1A, 1B y 1C, si no se indica lo contrario, la calificación es "Y" u "O". En otras palabras, si la columna "Y/O" no está presente, o si no se indica lo contrario, entonces se debe cumplir la primera o la segunda condición (enumeradas de izquierda a derecha en la tabla), o tanto la primera condición como la segunda condición deben cumplirse para cumplir con la definición de una resina termoplástica modificada como se describe en la presente memoria.

Como puede verse en las Tablas 1A, 1B y 1C, algunas resinas modificadas de ciertas clases, tales como PMR, PMR H2, C9 H2, DCPD H2 y C9, en algunas realizaciones, poseen un valor específico de Tg/Mz, mientras que otras resinas modificadas, tales como C5, C5/C9, C5 H2 y C5/C9 H2, se pueden identificar sin hacer referencia a este valor, ya que en las últimas realizaciones las resinas modificadas se caracterizan o distinguen suficientemente de las resinas no modificadas basándose únicamente en el porcentaje de oligómero de resina inferior a 300 g/mol y/o inferior a 600 g/mol (según lo determinado por GPC). Asimismo, al analizar las resinas modificadas por TGA de alta resolución, algunas resinas modificadas de ciertos tipos tales como PMR, PMR H2, C9 H2, DCPD H2 y C9, poseen un valor específico de Tg/Mz, mientras que otras resinas modificadas se pueden identificar sin referencia a este valor, ya que en las últimas realizaciones las resinas modificadas están suficientemente caracterizadas o se distinguen de las resinas no modificadas basándose únicamente en el porcentaje de oligómero medido por TGA de alta resolución, el valor de S y/o el valor $T_{10}/T_{\text{máx}}$.

En comparación con los valores de las Tablas 1A, 1B y 1C, las resinas termoplásticas no modificadas correspondientes de todos los tipos de resinas ensayadas poseen las cantidades relativas de oligómeros determinadas por GPC y TGA de alta resolución como se refleja en la Tabla 2, a continuación.

Tabla 2: Propiedades de resinas termoplásticas no modificadas que tienen un Mz < 9.000 g/mol y valores de Tg/Mz especificados

Tipo de resina	Tg/Mz (K/(g/mol))	GPC		TGA DE ALTA RESOLUCIÓN			
		% Resina < 300 g/mol	% Resina < 600 g/mol	Tg/Mz (K/(g/mol))	S	% de oligómero	$T_{10}/T_{\text{máx}}$ (× 100)
C5	-	3-7	17-26	0,08 - 0,10	2 - 10	13 - 31	71-89
C5/C9	-	3-7	17-26	0,04 - 0,11	3-6	17-21	81-84
C5 H2	-	16-28	54-61	0,13 - 0,23	1 - 5	31 - 48	55-79
C9	< 0,09	5 - 10	15-39	0,13 - 0,31	4-16	16-42	66-87
PMR	≥ 0,14	3 - 9	15-31	0,14-0,30	2-11	17-52	72-91
PMR H2	-	10-23	32-49	0,20 - 0,33	3 - 22	18-39	70 - 85
C9 H2	≥ 0,19	8-28	23-70	0,19-0,53	3-11	21 - 57	65-81
DCPD H2	> 0,25	7 - 53	31 - 84	0,27 - 0,54	2 - 10	32 - 64	63 - 83

Por lo tanto, se puede observar fácilmente que las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria poseen cantidades sustancialmente reducidas de oligómero en comparación con sus homólogas no modificadas, comparando los valores de la Tabla 1 con los valores de la Tabla 2, al menos según lo determinado por las metodologías de GPC y TGA de alta resolución.

Para reducir la cantidad de la fracción oligomérica de las resinas termoplásticas, es decir, las especies de dímero, trímero, tetrámero y/o pentámero, son adecuadas varias técnicas conocidas en la técnica, tales como, entre otras, una o más de: separación por membrana, precipitación selectiva, condiciones de polimerización selectiva, evaporación y destilación, y cromatografía de permeación en gel preparativa.

La separación por membrana se emplea comúnmente como técnica de purificación en la química de las resinas

termoplásticas. (Véase, por ejemplo, Bowen et al., Chem. Ing. Res. Des., 76(8):885-893, 1998, y Llosa Tanco et al., Process, 4(29): 1-21, 2016). En este método, la membrana suele ser una barrera selectiva que permite la separación de ciertas especies químicas en un líquido mediante una combinación de mecanismo de difusión por adsorción y tamizado. Las membranas pueden separar selectivamente los componentes de una composición líquida en función del tamaño de las partículas, en una amplia gama de tamaños de partículas y pesos moleculares, desde materiales poliméricos grandes, es decir, con Mn superior a 5000 g/mol, hasta materiales monomoleculares bajos. Dada esta capacidad, la separación por membrana es una tecnología adecuada para eliminar fracciones de especies oligoméricas de resinas termoplásticas de muchos tipos diferentes.

La precipitación selectiva también es adecuada para eliminar fracciones oligoméricas de resinas termoplásticas. (Véase, por ejemplo, Niederauer et al., Bioseparation, vol. 47, "Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology", páginas 159 a 188, 2006; y Loadman, M.J.R., "Analysis of Rubber and Rubber-Like Polymers", 4.ª edición, Springer Science and Business Media, B.V., Dordrecht, Países Bajos, 1998). La solubilidad en un disolvente dado depende de su concentración, peso molecular y la temperatura de la disolución. En ciertas condiciones, la resina termoplástica con un peso molecular por encima de cierto valor deja de ser soluble y precipita, mientras que las especies de bajo peso molecular permanecen solubles. Al separar el precipitado de la disolución por filtración o centrifugación, las fracciones oligoméricas pueden eliminarse de las resinas termoplásticas.

Otra técnica comúnmente utilizada para separar los oligómeros de las resinas termoplásticas es la cromatografía de permeación en gel preparativa, a veces denominada cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) o cromatografía de permeación en gel. (Véase, por ejemplo, Lescq, J., J. Liquid Chrom., 8(5):875-923, 2006; y Striegel, A. et al., "Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography", 2ª edición, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, 2009). Esta metodología se aplica con éxito en la industria farmacéutica para separar y fraccionar mezclas. Cuando se aplica a muestras de resina termoplástica, se aplica una disolución de la muestra de resina termoplástica en la parte superior de una columna de gel. Las partículas de gel tienen distintos tamaños de poros de un diámetro que está en el mismo intervalo de la resina termoplástica. La fracción de bajo peso molecular de la resina termoplástica se difundirá profundamente en los poros de las partículas de gel, mientras que las fracciones de mayor peso molecular de la resina termoplástica solo pueden difundir una pequeña distancia en el gel. Como consecuencia, las moléculas de mayor tamaño de la resina termoplástica se retienen menos que las moléculas de menor tamaño, dando como resultado una separación entre la fracción oligomérica de la resina termoplástica y las moléculas de resina termoplástica más grandes.

Las técnicas de evaporación (evaporación de película limpia) y destilación se utilizan ampliamente para separar los oligómeros de las resinas termoplásticas. (Véase, por ejemplo, la Patente de EE. UU. n.º 4.160.692). La temperatura y la presión son parámetros importantes para lograr una separación adecuada. Además, el uso de un gas portador, tal como una corriente de nitrógeno o una corriente de vapor, puede ayudar a mejorar la separación, pero también los diseños específicos de equipos de evaporación/destilación, tales como evaporadores de película delgada o columnas de destilación, pueden mejorar la separación. La evaporación tiene normalmente una selectividad más baja que la destilación y se usa cuando hay una gran diferencia en el punto de ebullición entre el destilado y el residuo.

Composiciones que comprenden resinas termoplásticas modificadas y usos de las mismas

Las resinas termoplásticas modificadas descritas anteriormente pueden incorporarse a diversas composiciones químicas con numerosas aplicaciones. Las composiciones químicas son, por ejemplo, composiciones/adhesivos basados en disolvente, basados en agua, 100% sólidos o de fusión en caliente. Por ejemplo, las resinas termoplásticas modificadas se pueden mezclar con polímeros. Más específicamente, en una realización, se pueden mezclar diversos elastómeros termoplásticos, EVA, diversas poliolefinas, poliésteres, acrílicos y acrilatos con las resinas termoplásticas modificadas descritas. En otra realización, las composiciones de resinas termoplásticas modificadas incluyen composiciones o mezclas de caucho que comprenden diversos polímeros y compuestos de caucho comúnmente utilizados, por ejemplo, en la industria de los neumáticos, que se explica con más detalle a continuación. A continuación se proporcionan varios ejemplos no limitantes de cómo las resinas termoplásticas modificadas descritas pueden incorporarse en diversos productos para impartir a estos productos propiedades beneficiosas y útiles que no estaban disponibles anteriormente.

Se describen resinas termoplásticas modificadas que se pueden mezclar fácilmente con otros polímeros conocidos en la técnica. Como se ha explicado anteriormente, las resinas termoplásticas modificadas se procesan de una manera que disminuye o reduce la cantidad de especies de bajo peso molecular, es decir, dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros, de la resina termoplástica modificada en comparación con la correspondiente resina termoplástica no modificada. Las resinas termoplásticas modificadas poseen, por lo tanto, un menor contenido de oligómeros. El bajo contenido de oligómeros de las resinas termoplásticas modificadas proporciona a estas resinas termoplásticas modificadas una mejor compatibilidad con los polímeros y una temperatura de transición vítrea (Tg) a una razón de peso molecular promedio $\bar{z}$ ($\bar{M}_z$) (Tg/ $\bar{M}_z$) más alta que la disponible actualmente con resinas termoplásticas no modificadas comerciales similares. Más específicamente, los polímeros de interés para la modificación suelen ser elastómeros termoplásticos (tal como copolímeros de bloques de estireno), elastómeros (tales como caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR) y caucho natural), polímeros de acetato de etilvinilo (EVA), diversas poliolefinas y alfa-poliolefinas, poliolefinas preparadas para reactor, olefinas termoplásticas, poliésteres, acrílicos y acrilatos, con y sin carga, con y sin reticulación.

Las composiciones de elastómero termoplástico incluyen además opcionalmente poliolefinas que comprenden homopolímeros o copolímeros amorfos o cristalinos de dos o más monómeros diferentes derivados de alfa-mono-olefinas que tienen de 2 a aproximadamente 12 átomos de carbono, o de 2 a aproximadamente 8 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de olefinas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-1-propeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 5-metil-1-hexeno, y combinaciones de los mismos. Las poliolefinas adecuadas adicionales incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno lineal de baja densidad, polipropileno (isotáctico y sindiotáctico), copolímeros de etileno/propileno, polibuteno y copolímeros de bloques olefínicos. Los copolímeros de poliolefina también incluyen la mayor parte en peso de uno o más monómeros olefínicos y una menor cantidad de uno o más monómeros no olefínicos, tales como monómeros vinílicos que incluyen acetato de vinilo, o un monómero de dieno, EPDM y similares. Generalmente, un copolímero de poliolefina incluye menos del 30 por ciento en peso de un monómero no olefínico, menos del 20 por ciento en peso o menos del 10 por ciento en peso de un monómero no olefínico. Los polímeros y copolímeros de poliolefina están disponibles comercialmente de fuentes que incluyen, entre otras, Chevron, Dow Chemical, DuPont, Exxon Mobil, REXtac, LLC, Ticona y Westlake Polymer bajo diversas denominaciones.

La migración y volatilización de los componentes de bajo peso molecular de las resinas termoplásticas no modificadas actualmente disponibles comercialmente utilizadas para modificar compuestos elastoméricos como adhesivos, compuestos de elastómero termoplástico (TPE), compuestos de moldeo, masillas, etc. provoca la liberación de olores desagradables, volátiles, empañamiento, defectos del producto, fuerza cohesiva del producto reducida, adherencia reducida, degradación del rendimiento con el tiempo y coste incrementado al usar mayores cantidades de resina termoplástica para obtener el cambio deseado en la propiedad proporcionada por la parte de mayor peso molecular de la resina termoplástica utilizada.

Las composiciones de TPE que incorporan las resinas modificadas descritas en la presente memoria se forman en algunas realizaciones en una variedad de artículos como bien entienden los expertos en la materia. Por ejemplo, las composiciones de TPE se reprocesan, por ejemplo, mediante prensado, moldeado por compresión, moldeado por inyección, calandrado, termoformado, moldeado por soplado o extruido en artículos finales y realizaciones de los mismos. Cuando se reprocesan composiciones de TPE, la composición generalmente se calienta a una temperatura de al menos el punto de reblandecimiento o fusión del componente termoplástico de la composición de TPE para facilitar la formación adicional en artículos deseados de diversas formas y tamaños. El usuario final de las composiciones de TPE se beneficiará de las ventajas de procesamiento descritas a lo largo de esta descripción.

Cualquier polímero conocido en la técnica se puede mezclar con las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria para crear composiciones útiles en diversos productos finales tales como adhesivos, descritos en la presente memoria. Por ejemplo, en una realización, los TPE incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, copolímeros de bloques, combinaciones y aleaciones de termoplástico/elastómero, tales como copolímeros de bloques estirénicos (TPE-S), polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno, y elastómeros de poliolefina termoplástica fabricada en reactor. Los copolímeros de bloques incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, copolímero de bloques estirénicos, copolímero de bloques de olefina, copolímero de bloques de copoliéster, copolímero de bloques de poliuretano y copolímero de bloques de poliamida. Las combinaciones y aleaciones de termoplástico/elastómero incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, poliolefinas termoplásticas y vulcanizados termoplásticos. Los TPE de dos fases se combinan en algunas realizaciones con las resinas termoplásticas modificadas descritas en estas aplicaciones de uso final descritas en la presente memoria. Los copolímeros de TPE-S incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-etileno-etileno/propileno-estireno (SEEPS) y copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS).

El uso de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria que tienen oligómeros reducidos proporcionará una mejor compatibilidad en compuestos elastoméricos, aumentando o manteniendo las mejoras de rendimiento deseadas en propiedades tales como, entre otras, adherencia, cohesión, estabilidad dimensional, estabilidad química y resistencia al calor.

Tener una resina termoplástica modificada con una razón T_g/M_z aumentada puede aumentar el cambio en el rendimiento deseado por unidad de la resina termoplástica modificada añadida a una composición, tal como proporcionar una adherencia de despegado equivalente o mejor con una carga menor de resina termoplástica modificada que la actual resina termoplástica no modificada disponible comercialmente. La reducción de oligómeros puede reducir la liberación de gases o la volatilización de componentes de bajo peso molecular, proporcionando ventajas tales como defectos reducidos debido a burbujas, olor reducido y empañamiento reducido. La reducción de oligómeros/aceites de las resinas termoplásticas modificadas también puede reducir la posibilidad de migración de la resina termoplástica modificada a un material adyacente, tal como caucho, película, alimentos, etc. Esto reduce cualquier problema de contaminación y reduce los cambios en el rendimiento de cualquier material, tal como reduciendo la tendencia de un elastómero a volverse quebradizo debido a la migración externa de un compuesto plastificante.

Las Tablas 3A y 3B presentan las mejoras de rendimiento esperadas a partir de la incorporación de resinas termoplásticas modificadas que tienen una distribución de peso molecular estrecha, es decir, que poseen una cantidad relativamente reducida de fracción de oligómeros, es decir, dímeros, trímeros, tetrámeros y/o pentámeros, en particular

resinas termoplásticas modificadas con poco a ningún contenido de monómeros, dímeros, trímeros y/o pentámeros, en diversas aplicaciones donde se considera que estos atributos son ventajosos. La "X" mayúscula indicada en las Tablas 3A y 3B indica qué atributo se puede lograr con la resina termoplástica modificada descrita en la presente memoria y que es deseable en cada aplicación. A continuación de las Tablas 3A y 3B se incluye una breve discusión de la aplicación y los ensayos apropiados para mostrar la mejora.

5

Tabla 3A: Mejoras de rendimiento esperadas de las resinas termoplásticas modificadas

Aplicaciones		Atributos				
		Resistencia adhesiva por phr añadido	Resistencia cohesiva por phr añadido	Resistencia térmica por phr añadido	Volatilidad reducida, empañoamiento reducido y gasificación	Migración de compo- nentes reducida
	Compuestos de elastómero termoplástico (TPE)	X	X	X	X	X
	Adhesivos calidad contacto alimentario (aprobación dir. plásticos)	X	X		X	X
	Adhesivos sensibles a presión	X	X	X	X	X

selladores, mástiques	X	X	X	X	X
agentes acoplamiento para mat. compuestos madera-plástico	X	X		X	X
aditivo de bajo perfil para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC)	X	X		X	X
plastificantes poliméricos / modificadores para cloruro de polivinilo (PVC), etc.	X	X	X	X	X
modificación de películas	X	X	X	X	X
adhesivos para trabajar la madera	X	X	X	X	X
desechables, no tejidos (Adhesivos para prod. higiénicos particularmente elásticos)	X	X	X	X	X
Envasado (rígido, por ejemplo, cartón)	X	X	X	X	X
Adhesivos de laminación (flex pack , industriales y similares)	X	X	X	X	X
Revestimientos/adhesivos para sello térmico	X	X	X	X	X
tapas - sello térmico	X	X	X	X	X
Modificación de caucho para juntas, mangueras, etc.	X	X	X	X	X
Colada a la cera perdida	X	X		X	X
Adhesivos estructurales	X	X	X	X	X
agentes pegajosidad/ modificadores para combinaciones poliacrílicas	X	X	X	X	X
Adhesivos cementosos (hormigón, masillas y similares)	X	X	X	X	X
Apresto para telas (tejidas, no tejidas)	X	X	X	X	X
Componentes para automoción	X	X	X	X	X

Tabla 3B: Mejoras de rendimiento esperadas de las resinas termoplásticas modificadas

		Atributos					
		Olор reducido, efectos del sabor	Estabilidad dimensional	Fracción Mz alta reducida - mejor compatibilidad	Fracción Mz alta reducida - mejor estabilidad envej.	Procesamiento más rápido	Reducción de defectos del producto
Aplicaciones	Compuestos TPE		X	X	X	X	X
	Adhesivos calidad contacto alimentario (aprobación dir. plásticos)	X		X	X	X	X
	Adhesivos sensibles a presión			X	X		X
	selladores, mástiques		X	X	X		X
	agentes acoplamiento para mat. compuestos madera-plástico			X		X	X
	aditivo de bajo perfil para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC)		X	X		X	X
	plastificantes poliméricos / modifica- dores para cloruro de polivinilo (PVC), etc.		X	X	X	X	X
	modificación de películas		X	X	X	X	X
	adhesivos para trabajar la madera	X		X	X	X	X
	desechables, no tejidos (Adhesivos para prod. higiénicos particular- mente elásticos)	X		X	X	X	X
	Envasado (rígido, por ejemplo, cartón)	X		X	X	X	X
	Adhesivos de laminación (flex pack , industriales y similares)	X	X	X		X	X
	Revestimientos/adhesivos para sello térmico	X		X		X	X
	tapas - sello térmico	X		X		X	X
	Modificación de caucho para juntas, mangueras, etc.		X	X	X	X	X

	Colada a la cera perdida		X	X		X	X
	Adhesivos estructurales		X	X	X		X
	agentes pegajosidad/ modificadores para combinaciones poliacrílicas			X		X	X
	Adhesivos cementosos (hormigón, masillas, etc.		X	X		X	X
	Componentes para automoción			X		X	X
	Apresto para telas (tejidas, no tejidas)		X	X		X	X

Las resinas termoplásticas modificadas pueden funcionar ventajosamente en las siguientes aplicaciones útiles. La eliminación de oligómeros volátiles beneficiaría especialmente a productos tales como artículos moldeados en láminas de baja contracción y compuestos moldeados en masa, por ejemplo, al reducir la aparición de burbujas y otros defectos en la pieza moldeada. Además, las resinas termoplásticas modificadas descritas pueden reducir el tiempo de ciclo debido a la ausencia de fracciones de bajo peso molecular con bajas temperaturas de transición vítrea. Además, la apariencia del producto puede mejorarse mediante la reducción de la turbidez causada por los componentes de alto Mz presentes en las resinas termoplásticas no modificadas comercialmente disponibles actualmente.

Los aditivos de bajo perfil son polímeros termoplásticos/elastómeros que se añaden a los compuestos de poliéster o vidrio durante la formulación para mejorar el acabado de la superficie y evitar la contracción. Se sabe que los materiales compuestos experimentan una gran contracción volumétrica durante la polimerización de la resina termoplástica de poliéster insaturada, lo que da como resultado una mala apariencia de la superficie, prominencia de las fibras, deformación de las piezas moldeadas y grietas y huecos internos. Los aditivos de bajo perfil generalmente se mezclan con resinas termoplásticas de poliéster insaturadas para evitar la contracción durante la polimerización (7% a 10% por volumen) para conservar su estabilidad dimensional. Durante la polimerización, los aditivos de bajo perfil y las resinas termoplásticas de poliéster insaturado se encuentran en una fase líquida homogénea y, con el aumento de la temperatura, las resinas termoplásticas de poliéster insaturado se polimerizan y provocan la expansión de los aditivos de bajo perfil. (Véase, "Low Profile Additives (LPA) Market Snalysis by Product (PVA, PMMA, PS, HDPE), by Application (SMC/BMC, Pultrusion, RTM) and Segment Forecast to 2020" de Grand View Research, publicado en abril de 2015, ID de informe: 978-1-68038-240-2.

Las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria se pueden incorporar en composiciones para plastificantes que no migran, por ejemplo, en artículos extruidos de PVC, o en adhesivos en contacto con plásticos y/o compuestos elastoméricos a los que migrarían los componentes de bajo peso molecular de los productos de resinas termoplásticas no modificadas comercialmente disponibles en la actualidad.

La baja polidispersidad también puede proporcionar un rendimiento mejorado a niveles de adición reducidos (o phr, partes de resina termoplástica por cien partes de caucho/elastómero/polímero), en comparación con las correspondientes resinas termoplásticas no modificadas, lo que da como resultado un producto de coste reducido. Además, se pueden obtener niveles más altos de rendimiento a niveles de adición iguales o menores que los niveles de uso actuales en una aplicación, ya que la polidispersidad estrecha puede producir una compatibilidad/solubilidad mejorada en el compuesto/formulación.

Además, la reducida cola de alto peso molecular de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria puede mejorar la compatibilidad con composiciones elastoméricas, termoplásticas y compuestas, mejorando la estabilidad a largo plazo de los compuestos.

Además, la ausencia de componentes de baja Tg en las resinas termoplásticas modificadas puede permitir que los compuestos como los adhesivos de envasado se "fragüen" más rápidamente, lo que permite una mayor flexibilidad de formulación, posiblemente reduciendo la cantidad de envases que fallan al abrirse prematuramente y/o permitiendo una mayor velocidad de procesamiento en las líneas de envasado y reducción de costes. Además, la reducción de los componentes de alto Mz de la resina termoplástica modificada descrita puede proporcionar una compatibilidad mejorada con los otros componentes de un compuesto. Esta compatibilidad mejorada puede dar como resultado una transición vítrea más estrecha del compuesto, lo que da como resultado tiempos de fraguado más rápidos, temperaturas de termosellado más bajas y/o un procesamiento de termosellado más rápido.

Por lo tanto, las resinas termoplásticas modificadas se pueden usar con propiedades ventajosas, tales como la mejora

de la flexibilidad, la prevención del agrietamiento por tensión, la procesabilidad mejorada, en muchos contextos, tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, la hidrogenación para mejorar el rendimiento de las formulaciones de caucho, la nitración para combinaciones poliacrílicas, hidrogenación para aplicaciones de adhesivos de polietileno de metaloceno (m-PE) para adhesivos, hidrogenación para aplicaciones de adhesivos SBS para adhesivos no tejidos, colada de precisión a la cera perdida para una mayor estabilidad dimensional, aplicaciones de poliéster para aditivos de bajo perfil en compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC), aditivos de anhídrido maleico para plásticos reforzados con fibra de vidrio, como aditivo para poliestireno expandido y hormigón liviano, como cargas celulósicas para agentes de acoplamiento para materiales compuestos de madera y plástico, y en combinación con plastificantes para plastificantes poliméricos no migratorios para extrusiones de cloruro de polivinilo (PVC), y similares.

Los artículos higiénicos desechables que comprenden un adhesivo que comprende las resinas termoplásticas modificadas pueden exhibir una fuerza adhesiva y una fuerza cohesiva mejoradas mediante valores mejorados en los ensayos de adherencia al despegado de la construcción laminada, adherencia al despegado mejorada después del envejecimiento a la temperatura corporal, fluencia reducida de las hebras elásticas con el tiempo y mejor estabilidad del núcleo en un artículo higiénico final. Dichos artículos también pueden exhibir propiedades de barrera y resistencia química mejoradas, particularmente con respecto a la exposición a fluidos tales como fluidos corporales.

Adhesivos útiles en envasado, montaje de productos, carpintería, montaje de automóviles y otras aplicaciones, que se basan en acetato de vinilo de etileno, acrilato de butilo de etileno, acrílicos, poliolefinas semicristalinas catalizadas en un solo sitio (metaloceno), predominantemente polialfaolefinas amorfas como los polímeros catalizados por Ziegler-Natta, las poliolefinas preparadas para reactores, las olefinas termoplásticas y los copolímeros de bloques de estireno exhibirían una fuerza adhesiva y cohesiva mejorada según lo medido por el ensayo de temperatura de fallo de adherencia al despegado (PAFT), ensayo de desgarro de fibra, ensayo de despegado en estructuras adheridas, ensayo de temperatura de fallo de adherencia por de cizallamiento (SAFT), ensayo IoPP (Institute of Packaging Professionals, Naperville, IL, EE. UU.) T-3006, Resistencia a la tensión por calor de los adhesivos de fusión en caliente y poder de sujeción al cizallamiento. Los tiempos de fraguado se pueden medir utilizando varios comprobadores de adherencia con tiempos ajustables de compresión y despegado. Dichos adhesivos que comprenden la resina termoplástica modificada exhibirían una resistencia al calor mejorada, como lo demuestra el ensayo de desgarro de fibra o de adherencia al despegado a temperaturas elevadas tales como 60°C. La resistencia química mejorada puede mostrarse mediante la degradación reducida del adhesivo y la fuerza cohesiva después de la exposición a productos químicos seleccionados. A continuación se proporciona una descripción más detallada de las aplicaciones adhesivas de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria.

Las composiciones no vulcanizadas que comprenden las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria pueden actuar como plastificantes superiores o pueden mejorar el rendimiento del plastificante al reducir la migración, como se demuestra para mejorar la adherencia con el tiempo, particularmente después del envejecimiento por calor, como se demuestra mediante cualquiera de los métodos de ensayo anteriores: PAFT, SAFT, despegado, desgarro de fibra, poder de sujeción a cizallamiento a temperatura ambiente y por encima de ella. De manera similar, dichas composiciones pueden exhibir una adherencia mejorada a superficies difíciles o a sustratos con componentes migratorios (por ejemplo, adyuvantes de deslizamiento o plastificantes), como lo demuestran los ensayos de adherencia enumerados anteriormente.

Las composiciones de cera para revestimientos de inversión que comprenden las resinas termoplásticas modificadas descritas pueden exhibir una reología mejorada para una producción consistente de piezas, como lo demuestra la reología de la composición (curvas de tracción-deformación). La estabilidad dimensional mejorada de la composición de colada de cera y la estabilidad mejorada de la composición de colada durante la fabricación del molde se evidencian mediante tolerancias mejoradas en el producto colado.

Los revestimientos y adhesivos termosellados pueden exhibir resistencia al calor mediante ensayos mejorados de adherencia al despegado a temperaturas cercanas y superiores a las temperaturas de sellado utilizando ASTM F88.

Los selladores pueden exhibir un empañamiento reducido de las ventanas selladas después del envejecimiento.

La estabilidad estructural mejorada de los selladores y juntas y otros materiales basados en caucho se puede evidenciar mediante una estabilidad dimensional mejorada después de la compresión o el alargamiento.

La mejora de amortiguación de vibraciones y sonido se puede medir mediante la norma ASTM E756 para selladores, juntas, adhesivos estructurales, adhesivos cementosos, bituminosos y asfálticos, compuestos de elastómero termoplástico (TPE) y sensibles a la presión.

Las masillas que contienen betún, asfalto o materiales similares pueden tener una viscosidad más baja que las composiciones actuales, lo que permite un procesamiento más fácil, al mismo tiempo que muestra una adherencia comparable o mejor a los componentes agregados, cargas y sustratos como piedra o cemento, como lo demuestran los ensayos de tracción en muestras de piedra o cemento. Tales masillas encuentran aplicación en la producción de cubiertas de puentes, pisos, construcción de carreteras y techos.

La reducción de componentes de bajo peso molecular en las composiciones, particularmente en los adhesivos para

envasados de alimentos, se puede medir mediante ensayos recientes que se utilizan para medir el contenido de aceite mineral en el Instituto Fraunhofer en Alemania, de la siguiente manera:

MOSH = Hidrocarburos saturados de aceite mineral

MOAH = Hidrocarburos aromáticos de aceite mineral

- 5 La reducción de componentes de bajo peso molecular en composiciones tales como adhesivos sensibles a la presión (cintas, etiquetas, películas protectoras de gráficos, películas para ventanas) puede proporcionar mejoras en el rendimiento medidas, por ejemplo, por:

Fuerza adhesiva: ensayo de despegado a 180 grados, por ejemplo, PSTC 101.

- 10 Resistencia cohesiva: ensayo de cizallamiento estático (temperatura ambiente o temperatura elevada), por ejemplo, PSTC 107.

Resistencia a la temperatura: temperatura de fallo de adherencia al cizallamiento (SAFT), por ejemplo, PSTC 17 o AFERA 5013 GTF 6001.

La reducción de componentes de bajo peso molecular en elastómeros termoplásticos (TPE) puede proporcionar mejoras de rendimiento medidas, por ejemplo, por:

- 15 Fuerza cohesiva: tracción (ASTM 638), y desgarro (ASTM D624).

Deformación permanente por compresión (elasticidad) ASTM 395-15

Resistencia a la temperatura: resistencia a la tracción y al desgarro a temperatura elevada y deformación permanente por compresión a temperatura elevada (ASTM 395-15).

- 20 Las mejoras de rendimiento resultantes de la reducción de componentes de bajo peso molecular en la resina modificada en varios compuestos se pueden medir utilizando, por ejemplo:

Guía convencional para ensayar materiales compuestos de matriz polimérica (ASTM D4762 - 16);

Método de ensayo convencional para propiedades de tracción de materiales compuestos de matriz polimérica (ASTM D3039 / D3039M - 14); y

- 25 Método de ensayo convencional para la temperatura de transición vítrea (DMA Tg) de compuestos de matriz polimérica mediante análisis mecánico dinámico (DMA) (ASTM D7028 - 07(2015)).

- 30 En general, la resistencia a los disolventes, el agua, los alimentos, los productos de limpieza y otros productos químicos se puede medir mediante la exposición directa hasta, e incluyendo, la inmersión durante un período de tiempo, seguida de los ensayos anteriores para compararlos con los ensayos de materiales prístinos. En general, se realizan observaciones visuales para determinar la degradación de los artículos durante/después de la exposición. La absorción del fluido de ensayo puede medirse gravimétrica o espectroscópicamente.

Las propiedades de barrera se ensayan en equipos especializados para medir el caudal de gases, vapor de agua, fluidos y similares, a través de una película de material.

- 35 La compatibilidad con las cargas se puede discernir indirectamente a través de propiedades mecánicas mejoradas en relación con los controles. Además, es típico evaluar con varias técnicas microscópicas el tipo y grado de dispersión de la carga.

- 40 Un problema asociado con los adhesivos sensibles a la presión (PSA) basados en mezclas elastoméricas con pegajosidad es la difusión y migración de agentes de pegajosidad y otras especies desde la composición adhesiva o los componentes del artículo al material frontal o sustrato. Como resultado, el material frontal o el sustrato pueden mancharse con el tiempo y la construcción puede perder algo de adherencia. Esta migración o traspaso de algunos o todos los componentes de un adhesivo, una película compuesta u otra composición que comprende resinas termoplásticas también puede dejar un residuo en la superficie unida al retirarla, como ocurre con las películas protectoras, o puede provocar una contaminación de la superficie no deseada, irritación de la piel., etc. Más críticos para las aplicaciones de adhesivos, compuestos que comprenden resinas termoplásticas o películas multicapa, la migración o "traspaso" de componentes químicos hacia las interfaces unidas, p. ej., adhesivo-sustrato o película-adhesivo-no tejido, puede provocar una reducción o eliminación inmediata o retardada de la fuerza de unión, daño al artículo unido o laminado, y/o reducción de la adherencia con el envejecimiento.

- 50 La Patente de EE. UU. n.º 6.214.935 describe el uso de resinas de punto de reblandecimiento intermedio que tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de aproximadamente 35°C a 60°C y un contenido de aromáticos de aproximadamente 5% a 25% como método para reducir el traspaso y la tinción del material frontal de la etiqueta papel debido a los componentes pegajosos, pero el manejo de resinas semisólidas altamente viscosas que fluyen en frío

con el tiempo es muy desafiante y costoso. Por lo tanto, existe la necesidad de resinas termoplásticas para su uso en adhesivos que puedan usarse solas o en combinación con otras resinas termoplásticas y que muestren componentes volátiles reducidos, generación de niebla y migración.

Las composiciones antes mencionadas que comprenden las resinas termoplásticas modificadas en algunas realizaciones comprenden además al menos un polímero y de aproximadamente 0 a aproximadamente 75% en peso de resina termoplástica adherente no modificada. En otra realización, la composición adhesiva comprende al menos un elastómero termoplástico y al menos una resina termoplástica, además de la resina termoplástica modificada. El elastómero termoplástico puede ser, por ejemplo, uno o más copolímeros de bloques estirénicos hidrogenados y/o no hidrogenados que incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímeros de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS), y/o copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS). En otra realización, las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria exhiben una viscosidad a 177°C de aproximadamente 50 a aproximadamente 10.000 cP, y un punto de reblandecimiento de aproximadamente 60 a aproximadamente 180°C y son adhesivos adecuados.

En las realizaciones de composición descritas en la presente memoria, las composiciones adhesivas pueden comprender al menos 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 y/o no más de 99, 95, 90, 85, 80, 75, 70 o 65 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica modificada.

En diversas realizaciones, las composiciones comprenden 10, 20, 30 o 40 y/o no más de 90, 80, 70 o 55 por ciento en peso de al menos un componente polimérico. Los ejemplos de componentes poliméricos de las composiciones descritas incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, copolímero de acetato de etilenvinilo, copolímero de etileno n-butilacrilato, copolímero de etileno metil acrilato, poliéster, neopreno, acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, copolímeros de bloques estirénicos, copolímeros estirénicos aleatorios, copolímeros de bloques estirénicos hidrogenados, copolímeros de estireno butadieno, caucho natural, poliisopreno, poliisobutileno, polipropileno atáctico, polietileno, incluido el polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno, etileno- polímeros de buteno, polímeros de etileno octeno, polímeros de propileno-buteno, polímeros de propileno-octeno, polímeros de polipropileno catalizados por metaloceno, polímeros de polietileno catalizados por metaloceno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros producidos a partir de propileno, etileno y diversos monómeros de alfa-olefina C₄-C₁₀, polímeros de polipropileno, polímeros funcionales tales como poliolefinas maleadas, caucho de butilo, copolímeros de poliéster, polímeros de copoliéster, isopreno, el terpolímero formado a partir de los monómeros etileno, propileno y una olefina bicclica (conocida como "EPDM"), copolímeros de bloque basados en isopreno-butadieno, copolímeros de bloques basados en butadieno, copolímeros de acrilato tales como copolímero de ácido acrílico de etileno, caucho de butadieno acrilonitrilo y/o acetato de polivinilo.

Las composiciones descritas en la presente memoria, en diversas realizaciones, contienen elastómero, resina adherente y otros aditivos tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, aceites, ceras, plastificantes, antioxidantes y cargas, según la aplicación de uso final. En diversas realizaciones, las composiciones comprenden al menos aproximadamente 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45 o 50 y/o no más de 500, 450, 400, 350 o 300 partes de elastómero, resina adherente y/u otros aditivos por 100 partes de resina termoplástica modificada. Por ejemplo, en una realización, las composiciones descritas en la presente memoria contienen de 50 a 300 partes de elastómero por 100 partes de resina termoplástica modificada.

Como se ha indicado anteriormente, en algunas realizaciones, las composiciones descritas comprenden aditivos particularmente adecuados para una aplicación de uso final específica. Por ejemplo, si el adhesivo está destinado a servir como un adhesivo de envasado de fusión en caliente, como se ha indicado anteriormente, entonces, en esta realización, la composición comprenderá además una cera. En algunas realizaciones, la composición adhesiva comprende al menos 1, 2, 5, 8 o 10 y/o no más de 40, 30, 25 o 20 por ciento en peso de al menos una cera. En otra realización, las composiciones descritas en la presente memoria comprenden de aproximadamente 1 a aproximadamente 40, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos una cera. Las ceras adecuadas incluyen, sin limitación, cera microcristalina, cera de parafina, ceras producidas por procesos de Fischer-Tropsch, cera vegetal, ceras funcionalizadas (maleadas, fumeradas o ceras con grupos funcionales) y similares. En tales realizaciones, se incluye una cera en la composición en una cantidad de entre aproximadamente 10 y aproximadamente 100 partes de cera por 100 partes del componente elastómero.

En realizaciones de la composición de adhesivo sensible a la presión (PSA), tales como adhesivos usados en cintas, masillas y etiquetas, y en aplicaciones no tejidas de las composiciones adhesivas descritas, se añaden diversos aceites a las composiciones adhesivas. En una realización, la composición adhesiva comprende al menos aproximadamente 1, 2, 5, 8 o aproximadamente 10 y/o no más de aproximadamente 40, 30, 25 o aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. En otra realización de composiciones de adhesivo sensible a la presión, las composiciones adhesivas comprenden de aproximadamente 2 a aproximadamente 40, de aproximadamente 5 a aproximadamente 30, de aproximadamente 8 a aproximadamente 25 o de aproximadamente 10 a aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. Los aceites de procesamiento incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, aceites minerales, aceites nafténicos, aceites parafínicos, aceites aromáticos, aceites de ricino, aceite de semilla de colza, aceites de triglicéridos y combinaciones de los mismos. Los

aceites de procesamiento también incluyen aceites diluyentes que se usan comúnmente en diversas composiciones de adhesivo sensible a la presión. En otra realización, la composición adhesiva descrita no contiene aceites de procesamiento.

En otra realización de las composiciones, se añaden uno o más plastificantes a las composiciones adhesivas, tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, ésteres de ftalato tales como, por ejemplo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo, benzoatos, tereftalatos y parafinas cloradas. En una realización, las composiciones adhesivas descritas comprenden al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o aproximadamente 3 y/o no más de aproximadamente 20, 10, 8 o aproximadamente 5 por ciento en peso de al menos un plastificante. En otra realización, las composiciones adhesivas comprenden de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso de al menos un plastificante. Otros plastificantes a modo de ejemplo incluyen Benzoflex™ y Eastman 168™ (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.).

En otras realizaciones, las composiciones que incorporan una o más resinas modificadas comprenden además al menos aproximadamente 0,1, 0,5, 1, 2 o aproximadamente 3 y/o no más de aproximadamente 20, 10, 8 o aproximadamente 5 por ciento en peso de al menos un antioxidante. Cualquier antioxidante conocido por un experto en la materia puede usarse en las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria. Los ejemplos no limitativos de antioxidantes adecuados incluyen antioxidantes basados en aminas tales como alquildifenilaminas, fenilnaftilamina, fenilnaftilamina sustituida con alquilo o aralquilo, p-fenilendiaminas alquiladas, tetrametildiaminodifenilamina y similares; y compuestos de fenol impedido tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol; 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)benceno; tetrakis[(metilen(3,5-di-t-butil-4-hidroxihiidrocinaamato)] metano, tal como IRGANOX® 1010 (BASF Corp., LA, EE. UU.); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinaamato, tal como IRGANOX® 1076 (BASF Corp., LA, EE. UU.) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad de antioxidante en la composición puede ser de aproximadamente superior a 0 a aproximadamente 1% en peso, de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75% en peso, o de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,5% en peso del peso total de la composición. En otra realización de este tipo, las composiciones adhesivas comprenden de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 20, de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, de aproximadamente 2 a aproximadamente 8 o de aproximadamente 3 a aproximadamente 5 por ciento en peso de al menos un antioxidante.

En otra realización de las composiciones, la composición comprende una o más cargas, tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, negro de carbono, carbonato de calcio, óxido de titanio y óxido de zinc. En otra realización de las composiciones descritas, las composiciones comprenden al menos aproximadamente 10, 20, 30 o aproximadamente 40 y/o no más de aproximadamente 90, 80, 70 o aproximadamente 55 por ciento en peso de al menos una carga. En una realización adicional, las composiciones comprenden de aproximadamente 1 a aproximadamente 90, de aproximadamente 20 a aproximadamente 80, de aproximadamente 30 a aproximadamente 70 o de aproximadamente 40 a aproximadamente 55 por ciento en peso de al menos una carga.

Además, otras resinas adherentes están presentes en diversas realizaciones de las composiciones descritas, que están opcionalmente presentes en forma de mezclas físicas. Las resinas pegajosas añadidas a las composiciones descritas en esta realización incluyen, sin limitación, resinas de hidrocarburos cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos C₅, resinas de hidrocarburos C₅/C₉, resinas C₅ modificadas aromáticamente, resinas de hidrocarburos C₉, resinas de monómeros puros, p. ej., copolímeros de estireno con alfa-metil estireno, vinil tolueno, para-metil estireno, indeno y metil indeno, resinas DCPD, resinas basadas en/que contienen dicitopentadieno, resinas basadas en/que contienen ciclopentadieno, resinas de terpeno, resinas fenólicas terpénicas, resinas estirénicas terpénicas, ésteres de colofonia, ésteres de colofonias modificadas, resinas líquidas de colofonia total o parcialmente hidrogenadas, ésteres de colofonia total o parcialmente hidrogenadas, resinas de colofonia modificadas total o parcialmente hidrogenadas, alcoholes de colofonia total o parcialmente, resinas C₅ totalmente o parcialmente hidrogenadas, resinas C₅/C₉ total o parcialmente hidrogenadas, resinas DCPD total o parcialmente hidrogenadas, resinas basadas en/que contienen dicitopentadieno total o parcialmente hidrogenadas, resinas basadas en/que contienen ciclopentadieno total o parcialmente hidrogenadas, resinas C₅ modificadas aromáticamente total o parcialmente hidrogenadas, resinas C₉ total o parcialmente hidrogenadas, resinas de monómero puro total o parcialmente hidrogenadas, p. ej., copolímeros o estireno con alfa-metil estireno, vinil tolueno, para-metil estireno, indeno y metil indeno, resinas C₅/cicloalifáticas total o parcialmente hidrogenadas, resinas C₅/cicloalifáticas/estireno/C₉ total o parcialmente hidrogenadas, resinas cicloalifáticas total o parcialmente hidrogenadas, y mezclas de las mismas.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria incluyen otros aditivos plásticos convencionales en una cantidad que es suficiente para obtener una propiedad de procesamiento o rendimiento deseada para el adhesivo. La cantidad no debe desperdiciar el aditivo ni ser perjudicial para el procesamiento o el rendimiento del adhesivo. Aquellos expertos en la materia de la composición de termoplásticos, sin excesiva experimentación pero con referencia a tratados como Plastics Additives Database (2004) de Plastics Design Library (www.elsevier.com) pueden seleccionar entre muchos tipos diferentes de aditivos para incluirlos en los compuestos descritos en la presente memoria. Los ejemplos no limitantes de aditivos opcionales incluyen promotores de adherencia; biocidas (antibacterianos, fungicidas y antimoho), agentes antivaho; agentes antiestáticos; agentes de unión, soplado y espumantes; dispersantes; cargas y diluyentes; retardantes de fuego y llamas y supresores de humo; modificadores de impacto; iniciadores; lubricantes; micas; pigmentos, colorantes y tintes; aceites y plastificantes; adyuvantes de procesamiento; agentes de liberación; silanos, titanatos y zirconatos; agentes deslizantes y

antibloqueantes; estabilizadores (por ejemplo, Irganox® 1010 e Irganox® 1076, BASF Corporation, LA, EE. UU.); estearatos; absorbedores de luz ultravioleta; reguladores de viscosidad; ceras; y combinaciones de los mismos. Los antioxidantes son particularmente útiles para que estos compuestos proporcionen una mayor durabilidad.

Tales composiciones se fabrican en una realización mezclando la resina termoplástica modificada con un elastómero (al menos un polímero) para formar el adhesivo. Es decir, las composiciones adhesivas descritas en la presente memoria se preparan en una realización combinando la resina termoplástica modificada, el elastómero y los aditivos utilizando técnicas y equipos convencionales. Como una realización a modo de ejemplo no limitativa, los componentes de las composiciones descritas en la presente memoria se mezclan en un mezclador tal como un mezclador de paletas Sigma, un Plasticorder, un mezclador Brabender, una extrusora de doble husillo y/o una lata de mezcla en lata (latas de pintura). En otra realización, las composiciones se moldean en una forma deseada, tal como una cinta o lámina, mediante una técnica apropiada que incluye, por ejemplo, técnicas de extrusión, moldeo por compresión, calandrado o revestimiento con rodillo (huecograbado, rodillo inverso y similares). En algunas realizaciones, las composiciones descritas en la presente memoria se aplican utilizando un revestimiento de cortina, un revestimiento con boquilla ranurada o se pulverizan a través de diferentes configuraciones de boquillas a diferentes velocidades utilizando equipos de aplicación típicos.

En otra realización, las composiciones descritas en la presente memoria se aplican a un sustrato fundiendo la composición y luego usando un equipo de aplicación de adhesivo de fusión en caliente convencional reconocido en la técnica para revestir el sustrato con la composición. Los sustratos incluyen, por ejemplo, materiales textiles, tejidos, papel, vidrio, plástico y metal. Normalmente, se aplica de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 g/m² de composición adhesiva a un sustrato.

Las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria, en algunas realizaciones, se incorporan en diversos tipos de composiciones que incluyen, aunque sin que ello pretenda ser limitante, adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente o basados en disolventes, por ejemplo, cintas, etiquetas, masillas, HVAC y similares, adhesivos de fusión en caliente no tejidos, por ejemplo, los que se utilizan en la industria de la construcción, para unión elástica o para estirar, y adhesivos termofusibles para envasado. Además, las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria en otra realización se incorporan a diferentes sistemas poliméricos como se ha explicado anteriormente para proporcionar excelentes propiedades físicas y químicas en términos de procesabilidad, estabilidad, propiedades térmicas, viscoelasticidad, reología, volatilidad, perfiles de empañamiento y/o adherencia y propiedades mecánicas de tales sistemas poliméricos. Además, las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria mejoran diversas propiedades físicas y químicas en aplicaciones de elastómeros termoplásticos, tales como aplicaciones para techos (construcción), adhesivos, aplicaciones de selladores, aplicaciones de inundación/carga de cables y aplicaciones de elastómeros para neumáticos, por ejemplo, composiciones de bandas de rodadura, flancos, revestimientos interiores, cámaras de aire y otros diversos componentes de neumáticos, por ejemplo.

Si bien la discusión anterior se dirige principalmente a aplicaciones adhesivas que incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria, estos principios generalmente se pueden expandir y aplicar a otras composiciones de polímeros termoelásticos que comprenden las resinas termoplásticas modificadas para su uso en una miríada de productos finales. Por ejemplo, las aplicaciones de modificación de polímeros para elastómeros termoplásticos que incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria incluyen, entre otras, aplicaciones para techos (como modificadores de asfalto en techos de betún modificado), membranas/compuestos impermeabilizantes, contrapisos, compuestos de carga/inundación de cables, masillas y selladores, compuestos/combinaciones de polímeros, películas, por ejemplo, películas adhesivas, películas de TPE, películas de polipropileno orientado biaxialmente (BOPP) y similares, artículos moldeados, aditivos de caucho/adyuvantes de procesamiento, respaldo de alfombras, por ejemplo, capa previa de alto rendimiento, compuestos termoplásticos y similares, alambres y cables, herramientas eléctricas y manuales, sujeta-bolígrafos, cubiertas de bolsas de aire, agarraderas y manijas, sellos y artículos laminados, por ejemplo, laminado de papel, activado por agua, adhesivo termofusible, cinta reforzada con malla y similares. Cuando se incorporan a estas diversas aplicaciones de uso final, las resinas termoplásticas modificadas descritas en algunas realizaciones son la única resina en las composiciones. En tales realizaciones, las resinas termoplásticas modificadas se combinan con otras resinas, elastómeros/polímeros y/o aditivos. En tales aplicaciones de resinas combinadas, las composiciones antes mencionadas comprenden al menos aproximadamente 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, o aproximadamente 60 y/o no más de aproximadamente 99, 95, 90, 85, 80, 75, 70 o aproximadamente 65 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica modificada.

Por lo tanto, en diversas realizaciones, una o más de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria se incorporan en composiciones adhesivas de fusión en caliente. Según una o más realizaciones, los adhesivos comprenden, por lo tanto, al menos aproximadamente 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 o 60 y/o no más de aproximadamente 95, 90, 80, 70 o 60 por ciento en peso (% en peso) de las resinas termoplásticas modificadas, o mezclas de las mismas. Además, los adhesivos en otras realizaciones comprenden en el intervalo de aproximadamente 1 a 95, de 5 a 90, de 10 a 80, de 20 a 70, de 30 a 60 o de 40 a 60 por ciento en peso de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria, o mezclas de las mismas. En ciertas realizaciones adicionales, los adhesivos se componen completamente de una o más de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria. Además, dependiendo del uso final deseado, estos adhesivos termofusibles también

comprenden, en ciertas realizaciones, diversos aditivos como, por ejemplo, polímeros, agentes de pegajosidad, aceites de procesamiento, ceras, antioxidantes, plastificantes, pigmentos y/o cargas.

5 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 5, 10, 20, 30 o 40 y/o no más de aproximadamente 95, 90, 80, 70 o 55 por ciento en peso de al menos una resina que es diferente de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria. Además, los adhesivos comprenden, en otras realizaciones, en el intervalo de aproximadamente 10 a 90, de 20 a 80, de 30 a 70 o de 40 a 55 por ciento en peso de al menos una resina que es diferente de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria. Las resinas contempladas incluyen cualquier resina adecuada enumerada anteriormente.

10 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 10, 20, 30, 40, 50 o 60 y/o no más de aproximadamente 90, 80, 70 o 60 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad. Además, los adhesivos comprenden en tales realizaciones en el intervalo de aproximadamente 10 a 90, de 20 a 80, de 30 a 70 o de aproximadamente 40 a 60 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad. Los agentes de pegajosidad adecuados contemplados en la presente memoria incluyen, por ejemplo, resinas de hidrocarburos cicloalifáticos, resinas de hidrocarburos C5; resinas de hidrocarburos C5/C9; resinas C5 modificadas aromáticamente; resinas de 15 hidrocarburos C9; resinas de monómeros puros tales como copolímeros de estireno con alfa-metil estireno, vinil tolueno, para-metil estireno, indeno, metil indeno, resinas C5 y resinas C9; resinas terpénicas; resinas fenólicas terpénicas; resinas de terpeno y estireno; ésteres de colofonia; ésteres de colofonia modificados; resinas líquidas de colofonia total o parcialmente hidrogenadas; ésteres de colofonia total o parcialmente hidrogenados; resinas de colofonia modificadas total o parcialmente hidrogenadas; alcoholes de colofonia total o parcialmente hidrogenados; 20 resinas C5 total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5/C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5 total o parcialmente hidrogenadas modificadas aromáticamente; resinas C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas de monómero puro total o parcialmente hidrogenadas; resinas cicloalifáticas/C5 total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5/cicloalifáticas/estireno/C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas cicloalifáticas total o parcialmente hidrogenadas; y combinaciones de las mismas. Ejemplos de resinas de hidrocarburos comerciales incluyen resinas de hidrocarburos Regalite™ (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.).

30 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 1, 2, 5, 8 o 10 y/o no más de aproximadamente 40, 30, 25 o 20 por ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. Además, en tales realizaciones, los adhesivos comprenden en el intervalo de aproximadamente 2 a 40, de 5 a 30, de 8 a 25 o de aproximadamente 10 a 20 por ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. Los aceites de procesamiento adecuados son los conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, aceites minerales, aceites nafténicos, aceites paraafínicos, aceites aromáticos, aceites de ricino, aceite de semilla de colza, aceites de triglicéridos o combinaciones de los mismos. Como apreciaría un experto en la materia, los aceites de procesamiento también pueden incluir aceites diluyentes, que se usan comúnmente en adhesivos. El uso de aceites en los adhesivos es deseable en algunos casos si el adhesivo se va a usar como adhesivo sensible a la presión (PSA) para producir cintas o etiquetas o como adhesivo 35 para adherir artículos no tejidos. En ciertas realizaciones adicionales, el adhesivo no contiene aceites de procesamiento.

40 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 1, 2, 5, 8 o 10 y/o no más de aproximadamente 40, 30, 25 o 20 por ciento en peso de al menos una cera. Además, en tales realizaciones, los adhesivos comprenden en el intervalo de aproximadamente 1 a 40, de 5 a 30, de 8 a 25 o de 10 a 20 por ciento en peso de al menos una cera. Las ceras adecuadas pueden incluir las conocidas en la técnica, por ejemplo, cera microcristalina, cera de parafina, ceras producidas por procesos de Fischer-Tropsch, ceras funcionalizadas (maleadas, fumeras o ceras con grupos funcionales, etc.) y cera vegetal. El uso de ceras en los adhesivos es deseable en ciertos casos si el adhesivo se va a utilizar como adhesivo de envasado de fusión en caliente. En ciertas realizaciones, el adhesivo no contiene cera.

45 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 0,1, 0,5, 1, 2 o 3 y/o no más de aproximadamente 20, 10, 8 o 5 por ciento en peso de al menos un antioxidante. Además, en tales realizaciones, los adhesivos comprenden en el intervalo de aproximadamente 0,1 a 20, de 1 a 10, de 2 a 8 o de 3 a 5 por ciento en peso de al menos un antioxidante. En otras realizaciones, el adhesivo no contiene antioxidante.

50 En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 0,5, 1, 2 o 3 y/o no más de aproximadamente 20, 10, 8 o 5 por ciento en peso de al menos un plastificante. Además, en tales realizaciones, los adhesivos comprenden en el intervalo de aproximadamente 0,5 a 20, de 1 a 10, de 2 a 8 o de 3 a 5 por ciento en peso de al menos un plastificante. Los plastificantes adecuados son los conocidos en la técnica e incluyen, por ejemplo, ftalato de dibutilo, ftalato de dioctilo, parafinas cloradas y plastificantes sin ftalatos. Los plastificantes comerciales incluyen, por ejemplo, los plastificantes Benzoflex™ y Eastman 168™ (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.).

55 En diversas realizaciones adicionales, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente 10, 20, 30 o 40 y/o no más del 90, 80, 70 o 55 por ciento en peso de al menos una carga. Además, en tales realizaciones, los adhesivos comprenden en el intervalo de aproximadamente 1 a 90, de 20 a 80, de 30 a 70 o de 40 a 55 por ciento en peso de al menos una carga. Las cargas adecuadas son las conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, negro de carbono, carbonato de calcio, óxido de titanio, óxido de zinc o combinaciones de los mismos.

En otra realización, una composición no vulcanizada que comprende la resina termoplástica modificada comprende aproximadamente de 10 a 90 por ciento en peso de al menos un polímero, aproximadamente de 5 a 70 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica modificada, aproximadamente de 0 a 60 por ciento en peso de al menos una resina adherente termoplástica, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos una cera, de aproximadamente 0 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos un aceite o plastificante, de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3 por ciento en peso de al menos un estabilizador, y de aproximadamente 0 a aproximadamente 70 por ciento en peso de al menos una carga. Alternativamente, dichas composiciones comprenden de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 por ciento en peso de al menos un polímero, de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica modificada, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica adherente, aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso de al menos una cera, y de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos un aceite o plastificante. Alternativamente, tales realizaciones, que son realizaciones de adhesivos sensibles a la presión, comprenden de aproximadamente 15 a aproximadamente 70 por ciento en peso, o aproximadamente 35 o 40 a aproximadamente 55 por ciento en peso, del polímero, en donde más de aproximadamente 15 por ciento en peso del al menos un polímero es un polímero elastomérico, de aproximadamente 35 a aproximadamente 70 por ciento en peso de la resina termoplástica modificada, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos una resina adherente termoplástica, y de aproximadamente 5 a aproximadamente 35 por ciento en peso de al menos un aceite o plastificante. En otra realización de este tipo, la composición comprende de aproximadamente 10 a aproximadamente 80 por ciento en peso de al menos un polímero, en donde al menos un polímero es un elastómero, de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos un polímero termoplástico, en donde el termoplástico el polímero es un polímero o copolímero de poliolefina, de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 por ciento en peso de la resina termoplástica modificada, de aproximadamente 0 a aproximadamente 15 por ciento en peso de al menos una resina adherente termoplástica, de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos un aceite o plastificante y de aproximadamente 10 a aproximadamente 70 por ciento en peso de al menos una carga. En otra realización de las composiciones no vulcanizadas que comprenden las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria, comprenden de aproximadamente 40 a aproximadamente 90 por ciento en peso de al menos un polímero, de aproximadamente 10 a aproximadamente 60 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica modificada, de aproximadamente 0 a aproximadamente 50 por ciento en peso de al menos una resina termoplástica adherente, de aproximadamente 0 a aproximadamente 30 por ciento en peso de al menos una cera y de aproximadamente 0 a aproximadamente 20 por ciento en peso de al menos un aceite o plastificante.

En tales realizaciones, la al menos una resina termoplástica modificada tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre -50°C y 160°C . En tales realizaciones, la resina termoplástica modificada posee además las propiedades establecidas en la Fórmula I anterior, en donde el valor de S es superior o igual a 2 e inferior a 50.000 cuando el oligómero se determina por GPC, o superior o igual a 5 e inferior a 10.000 cuando el oligómero se determina mediante TGA de alta resolución; y en donde el valor de M_z es inferior o igual a 9.000 g/mol. Alternativa o adicionalmente, en tales realizaciones, la resina termoplástica modificada tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre -50°C y 160°C y un peso molecular promedio en número (M_n) inferior a 3000 g/mol. Adicional o alternativamente, en esta realización, la resina termoplástica modificada tiene un peso molecular promedio z (M_z) inferior a 9.000 g/mol y la resina termoplástica modificada comprende menos de o igual a 38% en peso de oligómeros medidos por análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA), o menos de 55% de oligómeros de igual o inferior a 600 g/mol medidos por GPC.

Composiciones de caucho que comprenden resinas termoplásticas modificadas

Se describen composiciones de caucho para su uso, por ejemplo, en componentes de automóviles, tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, neumáticos y componentes de neumáticos, correas, mangueras, frenos y similares de automóviles, así como dispositivos no automotrices y/o mecánicos que incluyen artículos técnicos de caucho tales como, por ejemplo, correas, como en cintas transportadoras, por ejemplo, correas, frenos y mangueras o tubos, y similares, así como prendas de vestir, tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, zapatos, botas, pantuflas y similares, que incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas.

Por lo tanto, se describen composiciones de caucho que comprenden elastómeros, cargas y las resinas termoplásticas modificadas que se describen en la presente memoria. En una realización, los elastómeros son uno o más de un caucho natural, un poliisopreno, un caucho de estireno-butadieno, un polibutadieno, un caucho de halobutilo y un caucho de nitrilo, o una calidad de caucho modificado, o una mezcla de caucho de los mismos. En otra realización, el caucho de halobutilo es caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, una calidad de caucho modificado o una mezcla de los mismos. Cuando se utilizan en realizaciones de neumáticos, los principales componentes de caucho de tales realizaciones de neumáticos comprenden diversos polímeros tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, poliisopreno (sintético o natural), copolímero de estireno-butadieno o polímero de butadieno, y similares. En otras realizaciones, dichos polímeros de caucho contienen diversas modificaciones y/o funcionalizaciones al final de las cadenas o en posiciones colgantes a lo largo de la cadena del polímero. En estas realizaciones, dichas modificaciones contienen diversos restos convencional tales como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, hidroxilo- y/o etoxi- y/o epoxi- y/o siloxano- y/o amina- y/o aminasiloxano- y/o carboxi- y/o grupos ftalocianina y/o sulfuro de silano, y/o combinaciones de los mismos. También se contemplan modificaciones adicionales conocidas por los expertos, tales como átomos de metal, que se incluyen en los polímeros de caucho utilizados para fabricar los neumáticos descritos

y otros componentes que contienen caucho descritos en la presente memoria.

En algunas realizaciones, la mezcla de caucho según la descripción también contiene de 5 a 80 phr, de 5 a 49 phr, de 5 a 30 phr o de 5 a 20 phr de al menos otro caucho de dieno.

El al menos un caucho adicional, en este caso, es uno o más de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos con un peso molecular Mw superior a 20.000 g/mol y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

En una realización, se usa caucho de nitrilo, caucho de butadieno de acrilonitrilo hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo, caucho de etileno-propileno-dieno, o una mezcla de los mismos, en la producción de artículos técnicos de caucho tales como correas, cinturones y mangueras, por ejemplo.

En otra realización, el caucho de dieno adicional es uno o más de poliisopreno sintético y poliisopreno y polibutadieno naturales. En otra realización, el caucho dieno adicional es al menos poliisopreno natural. Esto permite lograr una procesabilidad particularmente favorable (extrusión, miscibilidad, etcétera) de la mezcla de caucho.

Según una realización adicional de la descripción, la mezcla de caucho contiene de 10 a 70 phr de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución convencional que tiene una temperatura de transición vítrea de -40 a +10°C. (SSBR de alta Tg) y de 10 a 70 phr del caucho de estireno-butadieno que tiene una Tg de -120 a -75°C, de -110 a -75°C, de -110 a -80°C o de -87 a -80°C, teniendo el caucho en esta realización un contenido de estireno de 1 a 12% en peso, de 9 a 11% en peso o de 10 a 11% en peso.

En algunas realizaciones, la mezcla de caucho contiene al menos otro caucho de dieno, tal como un poliisopreno natural y/o sintético.

Las resinas termoplásticas modificadas se incorporan a las mezclas de caucho mediante diversos métodos conocidos por los expertos. La cantidad de resina termoplástica modificada en la mezcla de caucho es de 5 a 150 phr, de 5 a 120 phr o incluso de 5 a 100 phr. La mezcla de caucho comprende adicionalmente en algunas realizaciones resinas termoplásticas no modificadas. Además, en estas realizaciones se incorporan mezclas de resinas termoplásticas modificadas y no modificadas a las mezclas de caucho. El contenido total de resina termoplástica, incluida la resina termoplástica no modificada y la resina termoplástica modificada, en estas realizaciones es de 5 a 200 phr, de 5 a 150 phr o incluso de 5 a 100 phr, es decir, se incorpora una resina termoplástica modificada a las mezclas de caucho para lograr un valor de phr de 5 a 50 por dilución. Asimismo, las mezclas de resinas termoplásticas modificadas se incorporan en algunas realizaciones a las mezclas de caucho añadiendo la cantidad deseada a la mezcla de caucho para lograr el phr deseado.

Según otra realización, la cantidad de caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución presente en la mezcla de caucho es de 5 a 50 phr, de 20 a 50 phr, o incluso de 30 a 40 phr. La mezcla de caucho de la descripción comprende aproximadamente de 20 a 250 phr, de 30 a 150 phr o de 30 a 85 phr de al menos una carga. La carga es una o más de una carga polar o no polar, tal como, aunque sin que ello pretenda ser limitante, sílice, negro de humo, aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio y/o geles de caucho, o mezclas de los mismos. Además, los nanotubos de carbono (CNT) que incluyen fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados, que incluyen uno o más grupos funcionales tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxi o carbonilo, se usan como materiales de carga en algunas realizaciones. Además, el grafito y el grafeno, así como la "carga de doble fase de carbono-sílice" se utilizan como materiales de carga en otras realizaciones. Se contempla en la presente memoria utilizar cualquiera de los tipos de negro de humo conocidos por un experto en la materia.

En algunas realizaciones, la mezcla de caucho comprende negro de carbono como carga única o como carga principal, es decir, la cantidad de negro de carbono es notablemente mayor que la cantidad de cualquier otra carga presente. Si está presente otra carga junto con el negro de carbono, en una realización la otra carga es sílice. Por lo tanto en otra realización, las mezclas de caucho descritas en la presente memoria comprenden cantidades similares de negro de humo y sílice, por ejemplo, de 20 a 100 phr de negro de humo combinados con 20 a 100 phr de sílice. Por ejemplo, la proporción de negro de carbono a sílice puede estar entre 1:150 y 100:20.

En algunas realizaciones, la mezcla de caucho comprende sílice como única carga o como carga principal, es decir, la cantidad de sílice es notablemente mayor que la cantidad de cualquier otra carga presente.

Cuando el negro de humo está presente como carga, preferiblemente la cantidad de negro de humo en la mezcla de caucho es de 1 a 150 phr, de 2 a 100 phr, de 2 a 90 phr, de 2 a 80 phr, de 2 a 70 phr, de 2 a 60 phr, de 2 a 50 phr, de 2 a 40 phr, de 2 a 30 phr o de 2 a 20 phr. Sin embargo, en algunas realizaciones se usa un negro de carbono que tiene un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, de 40 a 180 g/kg o de 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, de 90 a 200 ml/100 g o de 90 a 150 ml/100 g.

Las sílices contempladas en la presente memoria incluyen todas las sílices conocidas por el experto en la materia que son adecuadas como cargas para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, una realización incluye una sílice precipitada finamente dispersa que tiene un área superficial de nitrógeno (área superficial BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, de 35 a 260 m²/g, de 100 a 260 m²/g o de 130 a 235 m²/g y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, de 30 a 250 m²/g, de 100 a 250 m²/g o de 125 a 230 m²/g. Tales sílices, cuando se usan, por ejemplo, en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, producen propiedades físicas particularmente favorables del vulcanizado. En algunos casos, esto también proporciona ventajas en el procesamiento de mezclas al reducir el tiempo de mezcla mientras se conservan las mismas propiedades del producto, lo que conduce a una productividad mejorada. En una realización, la sílice incorporada en las mezclas de caucho descritas incluye el tipo de sílice Ultrasil[®] VN3 (Evonik Industries AG, Essen, Alemania) y sílices altamente dispersables como las sílices HD antes mencionadas (por ejemplo, Zeosil[®] 1165 MP Rhodia - Solvay International Chemical Group, Bruselas, Bélgica).

Para mejorar la procesabilidad y unir la sílice y otras cargas polares que están presentes en algunas realizaciones al caucho de dieno, se usan agentes de acoplamiento de silano en diversas realizaciones de las mezclas de caucho descritas. En tales realizaciones, se usan uno o una pluralidad de diferentes agentes de acoplamiento de silano combinados entre sí. Por lo tanto, la mezcla de caucho en algunas realizaciones contiene una mezcla de varios silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales de la sílice u otros grupos polares durante la mezcla del caucho o de la mezcla de caucho (*in situ*), o incluso antes de añadir la carga al caucho como pretratamiento (pre-modificación). En tales realizaciones, los agentes de acoplamiento de silano son cualquiera de los conocidos por los expertos en la materia como adecuados para su uso en las mezclas de caucho descritas. Los ejemplos no limitantes de agentes de acoplamiento convencionales son los organosilanos bifuncionales que poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi en el átomo de silicio como grupo saliente y, como otra funcionalidad, que tiene un grupo que opcionalmente puede sufrir una reacción química con los dobles enlaces del polímero después de la división. Este último grupo puede constituir, por ejemplo, los siguientes grupos químicos: SCN, -SH, -NH₂ o -Sx- (donde x es de 2 a 8).

Los agentes de acoplamiento de silano contemplados para usar en tales realizaciones incluyen, por ejemplo, 3-mercaptopropiltriatoxisilano, 3-tiocianato-propil-trimetoxisilano y 3,3'-bis(trietoxisililpropil)-polisulfuro con 2 a 8 átomos de azufre tales como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD), y mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre que tienen un contenido diferente de los diversos sulfuros. Por ejemplo, TESPT también es adecuado para añadirse como una mezcla con negro de carbono industrial (X50S[®], Evonik Industries AG, Essen, Alemania).

En otra realización, se usa una mezcla de silanos que contiene hasta 40 a 100% en peso de disulfuros, de 55 a 85% en peso de disulfuros o de 60 a 80% en peso de disulfuros. Este tipo de mezcla, descrita a modo de ejemplo en la Patente de EE. UU. n.º 8.252.863, se puede obtener a modo de ejemplo con Si 261[®] (Evonik Industries AG, Essen, Alemania). Los mercaptosilanos bloqueados como los conocidos por WO 99/09036 también se contemplan para ser utilizados como agentes de acoplamiento de silano. Los silanos como los descritos en las Patentes de EE. UU. n.º 7.968.633; 7.968.634; 7.968.635 y 7.968.636, así como la Publicación de Solicitud de Patente de EE.UU. número US 20080161486; US 20080161462 y US 20080161452 A1, o cualquier combinación de los mismos, también se incorporan en algunas realizaciones a las mezclas de caucho descritas. Son adecuados, por ejemplo, los silanos comercializados bajo la denominación NXT en diferentes variantes por la empresa Momentive, USA, o los comercializados bajo la denominación VP Si 363[®] por la empresa Evonik Industries.

Además, en algunas realizaciones, las mezclas de caucho también contienen nanotubos de carbono (CNT), incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupo hidroxilo, carboxi y carbonilo.

El grafito, el grafeno y las llamadas "cargas de doble fase de carbono-sílice" también son adecuados como cargas.

Además, las mezclas de caucho en algunas realizaciones contienen otras cargas polares, tales como, por ejemplo, aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

En una realización, la mezcla de caucho está libre de otras cargas, es decir, en esta realización la mezcla de caucho comprende 0 phr de cualquier otra carga. En esta realización, por lo tanto, no es necesario añadir ninguna segunda carga.

A los efectos de la presente descripción, el óxido de zinc no se considera una carga.

En una realización, la mezcla de caucho contiene de 0 a 70 phr, de 0,1 a 60 phr o de 0,1 a 50 phr de al menos un plastificante. Estos incluyen uno o más de todos los plastificantes conocidos por el experto en la materia, tales como plastificantes de aceite mineral aromático, nafténico o parafínico, por ejemplo, MES (solvato de extracción suave) o TDAE (extracto aromático destilado tratado), caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL), aceites vegetales vulcanizados, resinas termoplásticas plastificantes o polímeros líquidos (tales como BR líquido), cuyo peso molecular promedio (determinado por cromatografía de permeación en gel (GPC), basado en BS ISO 11344 :2004), está entre 500 y 20.000 g/mol. Si se utilizan polímeros líquidos en las mezclas de caucho descritas en la presente

memoria como plastificantes, estos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

Si se utiliza un aceite mineral, el aceite mineral se selecciona de, por ejemplo, uno o más de DAE (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extractos aromáticos residuales) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (disolventes de extracción suave) y/o aceites nafténicos y/o aceites parafínicos.

- 5 Además, las mezclas de caucho descritas en la presente memoria contienen en algunas realizaciones diversos aditivos comunes en el número comúnmente conocido de partes en peso. Estos aditivos incluyen:

a) antioxidantes tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difetil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), N,N'-Bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD), y 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

- 10 b) activadores tales como, por ejemplo, óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),

c) ceras,

d) resinas termoplásticas, en particular resinas termoplásticas adhesivas,

e) adyuvantes de masticación tales como, por ejemplo, 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD), y

- 15 f) adyuvantes de procesamiento, por ejemplo, sales de ácidos grasos tales como, por ejemplo, jabones de zinc, ésteres de ácidos grasos y derivados de los mismos.

En particular, en el uso de las mezclas de caucho descritas en la presente memoria para los componentes internos de un neumático o un artículo técnico de caucho que están en contacto directo con los soportes de refuerzo presentes, se requiere que un sistema adhesivo adecuado, a menudo en forma de resinas termoplásticas adhesivas, también se añada generalmente al caucho.

- 20 La proporción de otros aditivos contenidos en la cantidad total es de 3 a 150 phr, de 3 a 100 phr o de 5 a 80 phr.

La proporción de otros aditivos contenidos en la cantidad total incluye también de 0,1 a 10 phr, de 0,2 a 8 phr o de 0,2 a 4 phr de óxido de zinc (ZnO).

- 25 Este óxido de zinc útil en estas realizaciones incluye cualquier tipo conocido por el experto en la materia, tal como, por ejemplo, ZnO granulado o en polvo. En términos generales, el óxido de zinc usado convencionalmente muestra una superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, también se contempla el llamado nanoóxido de zinc que tiene un área superficial BET de 10 a 60 m²/g.

- 30 La vulcanización se realiza en presencia de azufre o dadores de azufre usando aceleradores de vulcanización, siendo algunos aceleradores de vulcanización también capaces de actuar como dadores de azufre. En la última etapa de mezcla se añaden azufre, o dadores de azufre, y uno o varios aceleradores en las cantidades antes mencionadas a la mezcla de caucho. En este caso, el acelerador es uno o más de los aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

- 35 Los aceleradores adecuados incluyen, por ejemplo, los seleccionados de N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), N-terc-butil-2-benzotiazil sulfenamida (TBBS), mercapto benzotiazol, disulfuro de tetrametil tiuram, disulfuro de benzotiazol, difetil guanidina, ditiocarbamato de zinc, disulfuro de alquilfenol, xantato de butilo de zinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida, N-oxidietileno benzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difenil tiourea, ditiocarbamil sulfenamida, N,N-diisopropil benzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercapto toluimidazol, ditio bis (N-metil piperazina), ditio bis (N-beta-hidroxi etil piperazina), ditio bis (dibencilamina), y combinaciones de los mismos. Otros aceleradores de vulcanización incluyen, por ejemplo, tiuram y/o derivados de morfina.

En una realización de las mezclas de caucho descritas, la mezcla comprende CBS como acelerador. De este modo se consiguen propiedades de desgarro especialmente buenas para mezclas de caucho de este tipo.

- 45 Además, los sistemas de formación de redes como, por ejemplo, los disponibles bajo los nombres de marca Vulkuren® (Lanxess, Shanghái, República Popular China), Duralink® (ChemLink, Schoolcraft, MI, EE. UU.) y Perkalink® (Lanxess, Shanghái, PRC), o sistemas de formación de redes como los descritos en el documento WO 2010/059402, también se contemplan para su uso en las mezclas de caucho descritas en la presente memoria. Este sistema contiene un agente vulcanizante que se reticula con una funcionalidad superior a cuatro y al menos un acelerador de vulcanización. El agente vulcanizante que se reticula con una funcionalidad superior a cuatro tiene, por ejemplo, la Fórmula General A:

- 50
$$G[C_aH_{2a}-CH_2-S_bY]_c \quad A$$

donde G es un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo siloxano

polivalente que contiene de 1 a 100 átomos; donde cada Y contiene funcionalidades que contienen azufre seleccionadas independientemente de un grupo activo de caucho; y donde a, b y c son números enteros para los cuales se aplica lo siguiente independientemente: a es igual a 0 a 6; b es igual a 0 a 8; y c es igual a 3 a 5.

- 5 El grupo activo de caucho es uno o más de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato de sodio (grupo de sal coloreada). Esto permite lograr propiedades de abrasión y desgarró altamente favorables de la mezcla de caucho según la invención.

- 10 Dentro del alcance de la presente descripción, el azufre y los dadores de azufre, incluidos los silanos dadores de azufre como TESPT, agentes de curado y curas como los descritos en el documento EP 2288653, aceleradores de vulcanización como se ha descrito anteriormente, y agentes de vulcanización que se reticulan con una funcionalidad superior a 4 como se describe en el documento WO 2010/059402, como, por ejemplo, un agente vulcanizante de Fórmula A), y los mencionados sistemas Vulkuren® (Lanxess, Shanghai, República Popular China), Duralink® (ChemLink, Schoolcraft, MI, EE. UU.) y Perkalink® (Lanxess, Shanghai, PRC), se combinan bajo el término agentes vulcanizantes.

- 15 La mezcla de caucho según la descripción incluye, en algunas realizaciones, al menos uno de estos agentes vulcanizantes. Esto hace posible producir vulcanizados, en particular para uso en neumáticos de vehículos, a partir de la mezcla de caucho según la descripción.

En algunas realizaciones, los retardadores de vulcanización están presentes en la mezcla de caucho.

- 20 Como se sabe en la técnica, normalmente existe una "compensación" entre la resistencia a la rodadura y el frenado en húmedo en la tecnología de neumáticos. A menudo, cuando se mejora uno de estos dos elementos, el otro empeora. Por lo tanto, una mejora en la resistencia a la rodadura (RR) a menudo va acompañada de un peor rendimiento del frenado en mojado, y viceversa. Este es el conflicto objetivo de frenado RR-en mojado. Por lo tanto, las realizaciones abarcadas por esta descripción incluyen neumáticos que poseen una resistencia a la rodadura sorprendentemente mejorada sin cambios en el frenado en mojado. Por lo tanto, un objeto de las composiciones de caucho descritas es proporcionar un neumático de vehículo que muestra un comportamiento mejorado de resistencia a la rodadura, así como un buen rendimiento sobre nieve. Este objetivo se logra porque el neumático de vehículo contiene las mezclas de caucho según esta descripción en al menos un componente como se ha descrito anteriormente. En este contexto, se aplican todas las realizaciones mencionadas anteriormente de los constituyentes y propiedades de los mismos.

- 30 En una realización, el componente es una banda de rodadura. Como sabe el experto en la materia, la banda de rodadura contribuye en un grado relativamente alto a la resistencia global a la rodadura del neumático. En particular, también es ventajosa una alta resistencia al agrietamiento y a la propagación de grietas en la banda de rodadura. En una realización, las composiciones de caucho descritas en la presente memoria también son útiles en otras partes del neumático y pueden comprender diversos componentes del neumático y diversos compuestos de los componentes del neumático. Los neumáticos pueden fabricarse, conformarse, moldearse y curarse mediante diversos métodos que son conocidos y que resultarán fácilmente evidentes para los expertos en dicha técnica.

Otro objeto de la presente descripción es el rendimiento mejorado en la nieve. Por ejemplo, cuando las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria se incorporan a la banda de rodadura de un neumático, como Kristalex® F-85, el Kristalex® F-85 modificado exhibe un conflicto de objetivo de frenado RR-en mojado mejorado.

- 40 La resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada y, de hecho, otras resinas termoplásticas modificadas de esta manera, poseen un valor de Tg superior. A continuación, se podría comparar el rendimiento de resinas con valores de Tg similares para mostrar características de rendimiento sorprendentes adicionales de las mezclas de caucho que incorporan uno o más de los polímeros termoplásticos modificados descritos. Por ejemplo, se puede comparar el rendimiento de la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada con una resina termoplástica Kristalex® F-115 sin modificar, dado que la resina termoplástica Kristalex® F-115 sin modificar posee un valor de Tg similar a la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada. En tal realización, se observa sorprendentemente que el Kristalex® F-115 sin modificar muestra un rendimiento sorprendentemente reducido, por ejemplo, especialmente en nieve, en comparación con la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada con un valor de Tg similar. Además, el comportamiento frente al desgaste o a la abrasión de las bandas de rodadura de los neumáticos y otros productos de caucho mejora de manera sustancial y sorprendente en comparación con los productos de caucho que no incorporan las resinas termoplásticas modificadas descritas.

- 55 Además, como se ha señalado anteriormente, el neumático de resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada exhibe un rendimiento superior en el conflicto objetivo de frenado RR-en mojado, como se muestra en los ejemplos a continuación. Por lo tanto, la incorporación de las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria imparte sorprendentes mejoras de rendimiento en neumáticos, tales como neumáticos, por ejemplo, neumáticos para uso en automóviles y similares.

Otro objeto de la descripción es optimizar el comportamiento de abrasión y las propiedades de desgarró de los artículos técnicos de caucho como, por ejemplo, cinturones, correas, frenos y mangueras sin tener un efecto negativo

significativo en otras propiedades que son relevantes para el uso respectivo.

Este objeto se logra utilizando las mezclas de caucho descritas anteriormente para la producción de artículos técnicos de caucho tales como, por ejemplo, correas (por ejemplo, correas transportadoras, correas de motor de automóvil tales como correas dentadas, correas de transmisión y similares), correas, sellos, tubos y mangueras. Otro artículo de caucho técnico de este tipo es una suela de zapato, por ejemplo para zapatos para caminar, zapatos para correr, zapatos de entrenamiento campo a través, botas, pantuflas, etc., artículos que deben usarse en los pies para proteger los pies y los huesos y articulaciones asociados de daños causados por movimientos bruscos o fuertes asociados con caminar, correr, saltar, etc. y para proporcionar una excelente resistencia a los resbalones en condiciones húmedas y/o secas. En la técnica se conocen diversos métodos para la incorporación de mezclas de caucho en el calzado. Véanse, por ejemplo, las Publicaciones de Solicitud de Patente de EE. UU. n.º 2013/0291409, 2011/0252671, y la Patente de EE. UU. n.º 8.689.381 (incorporadas todas por referencia en su totalidad a todos los efectos).

El término mezcla de cuerpo como se usa en la presente memoria se refiere a mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático. Los componentes internos del neumático incluyen esencialmente la escobilla de goma, el flanco, el revestimiento interior (capa interna), el perfil del núcleo, el cinturón, el hombro, el perfil del cinturón, la capa de la carcasa, el alambre del talón, el perfil del cable, el perfil de la bocina y el bandaje.

La fabricación de estas mezclas de caucho descritas se realiza mediante los métodos comúnmente utilizados en la industria del caucho, en los que primero se produce una mezcla básica con todos los constituyentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que afectan a la vulcanización) en una o una pluralidad de etapas de mezclado. La mezcla final se produce añadiendo el sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado. La mezcla terminada se procesa adicionalmente, por ejemplo, por medio de un proceso de extrusión, y se le da la forma correspondiente.

Para su uso en neumáticos de vehículos, la mezcla se convierte preferiblemente en una banda de rodadura y se aplica de la manera conocida en la producción de la pieza en bruto para neumáticos de vehículos. Sin embargo, la banda de rodadura en algunas realizaciones también se enrolla sobre una pieza en bruto de neumático en forma de una tira estrecha de mezcla de caucho. En las realizaciones de la banda de rodadura en dos partes (parte superior: tapa y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la descripción se usa tanto para la tapa como para la base.

La fabricación de la mezcla de caucho según la descripción para su uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículos se realiza como se ha descrito anteriormente para la banda de rodadura. La diferencia radica en el moldeado posterior al proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de caucho obtenidas de esta manera según la descripción para una o varias mezclas de carrocería diferentes se utilizan luego para producir una pieza en bruto de neumático. Para usar la mezcla de caucho según la descripción en tiras y correas, en particular en cintas transportadoras, la mezcla extruida se hace en la forma correspondiente y, al mismo tiempo o posteriormente, a menudo se le proporciona soportes de refuerzo, por ejemplo, fibras sintéticas o cuerdas de acero. En la mayoría de los casos, se obtiene una estructura multicapa compuesta por una y/o una pluralidad de capas de la mezcla de caucho, una y/o una pluralidad de capas de los mismos y/o diferentes soportes de refuerzo, y una y/o una pluralidad de más capas del mismo y/o de otra mezcla de caucho.

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos utilizados en la presente memoria tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la materia. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en la presente memoria en la práctica o ensayo de la presente invención, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. Todas las publicaciones, solicitudes de patentes, patentes y otras referencias mencionadas en la presente memoria se incorporan como referencia en su totalidad a todos los efectos. En caso de conflicto, prevalecerá la presente memoria descriptiva, incluidas las definiciones. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solo ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

EJEMPLOS

Se han preparado y ensayado una variedad de resinas termoplásticas modificadas en mezclas de caucho para neumáticos de vehículos. Estas resinas termoplásticas modificadas también se han preparado y ensayado en otras composiciones, como adhesivos y similares. Las rutas sintéticas y los datos experimentales se proporcionan a continuación.

Las resinas termoplásticas modificadas se pueden sintetizar utilizando las diferentes metodologías proporcionadas a continuación, así como otras metodologías evidentes para un experto en la materia al leer los métodos proporcionados a continuación. Todos los reactivos químicos fueron de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.), a menos que se indique lo contrario.

Ejemplo 1: Método de modificación de resina termoplástica

Se seleccionó una técnica de evaporación de película limpia para la separación de los oligómeros de la resina termoplástica. Se aplicó una disolución al 80% de Kristalex™ F-85 (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.) en nafta disolvente aromática ligera a un evaporador de película limpia a escala de laboratorio (Fischer Scientific, Hampton, NH, EE. UU.) para eliminar las fracciones de oligómeros de las resinas termoplásticas. La velocidad de

alimentación se ajustó a un tiempo de residencia de 20 segundos en el evaporador. La temperatura del evaporador se fijó en 280°C y la presión fue de 1,2 mBarA. En estas condiciones, se preparó una resina Kristalex™ F-85 modificada que tenía una Tg de aproximadamente 61°C, Tabla 4. En la Tabla 5, las propiedades físicas de la resina termoplástica modificada hecha de resinas C9, C5, C5/C9, DCPD modificado con aromático hidrogenado, C9 hidrogenada y parcialmente hidrogenada, PMR hidrogenada y PMR no hidrogenada que se produjeron utilizando la técnica de evaporador de película limpia que se describe a continuación con condiciones de proceso para temperaturas que varían entre 240 y 320°C y para presiones de 0,01 a 1013 mBarA. Las columnas marcadas "T (°C)" y "P (mBarA)" corresponden a las condiciones utilizadas durante el proceso de modificación.

La Figura 2 muestra el resultado de la separación medida con cromatografía de permeación en gel de alta resolución. La separación se llevó a cabo en una columna Agilent OligoPore (300 × 7,5 mm, Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE. UU.). La línea continua es el material de partida y la línea discontinua el análisis GPC del producto destilado en la Figura 3.

Las representaciones gráficas a modo de ejemplo de GPC de las resinas termoplásticas de partida Picco® AR85, Pico® A100 y Piccotac® 1095 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.), y resinas termoplásticas modificadas de las mismas, se muestran en la Figura 4.

En la Figura 5 se muestra una representación gráfica TGA de ejemplo de alta resolución que muestra la pérdida de peso frente a la temperatura para una resina termoplástica DCPD modificada. En la Figura 6 se muestra una representación gráfica a modo de ejemplo que muestra la pérdida de peso frente a la temperatura para una resina termoplástica PMR no modificada. La temperatura para una resina termoplástica PMR modificada se muestra en la Figura 7.

Este método se repitió para varios tipos diferentes de resinas termoplásticas, incluidas las del tipo PMR, DCPD hidrogenado, C9, C5/C9 y C5.

Como se ha indicado, la distribución del peso molecular se determinó mediante análisis GPC y la temperatura de transición vítrea se determinó mediante DSC. El punto de reblandecimiento se determinó utilizando un Herzog modelo HRB 754 (PAC, L.P., Houston, TX, EE. UU.) y el método de anillo y bola (Standard Test Methods for Softening Point of Hydrocarbon Resins and Rosin Based Resins by Automated Ring-and-Ball Apparatus, ASTM D6493-11 (2015)). Los valores obtenidos para Mn, Mw, Mz, Mp, Tg y SP se proporcionan en la Tabla 4, a continuación.

Tabla 4: Comparación de parámetros físicos de resinas termoplásticas modificadas y no modificadas

	Mn	Mw	Mz	Mp	Tg [°C]	SP [°C]
Kristalex® F-85	650	1050	1700	880	40	86
Kristalex® F100	790	1350	2150	1200	54	100
Kristalex® F-115	1015	1989	3500	1735	71	115
Kristalex® F-85 modificada	830	1200	1800	880	62	105

Además, los valores de Mn, Mw, Mz, Tg, T₁₀, T_{máx}, y porcentaje de contenido de oligómero medido por TGA de alta resolución, así como el valor de S se determinaron usando metodologías descritas a continuación. Los valores de las resinas termoplásticas ensayadas se presentan en la Tabla 5. (Picco®, Piccotac®, Regalite®, Regalrez® y Kristalex® son de Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.; Escorrez® es de ExxonMobil Chemical Company, Spring, TX, EE. UU.). Se observa que cuando hay más entrada para una resina de partida en particular, como para Piccotac™ 1095N, por ejemplo, leyendo de izquierda a derecha en la Tabla 5, se indican dos condiciones de ensayo diferentes (temperatura y presión) para la misma resina de partida. Además, el término Oligómero se proporciona en la Tabla 5 como un porcentaje, es decir, Oligómero x 100, con respecto a la Fórmula I.

Tabla 5: Parámetros físicos de resinas termoplásticas modificadas

Resina de partida	Tipo de resina	T (°C)	P (mBarA)	Mn (g/mol) [¶]	Mw (g/mol) [¶]	Mz (g/mol) [¶]	% Resina < 600 g/mol [¶]	% Resina < 300 g/mol [¶]	S _K (< 600 g/mol)	S _K (< 300 g/mol)	T _g (°C) ¹	T ₁₀ (°C) ²	T _{max} (°C) ²	% Oligómero ²	S ₂
Kristalex™ 3085	PMR	280	60	838	1092	1476	16	0.07	56	965	63	336	350	3	361
Kristalex™ F-85	PMR	265	0.5	1046	1415	2115	ND	ND	ND	ND	77	338	353	4	195
Piccotac™ 1095N	C5	270	5	1028	1860	3947	13	1	17	166	57	335	366	10	16
Piccotac™ 1095N	C5	270	0.05	1233	2051	4155	5	0.6	229	2042	69	349	359	3	169
Regalite™ R1100	C9 H2	280	0.5	650	928	1512	35	4	17	135	91	351	384	11	43
Regalite™ S7125	C9 H2	320	0.05	699	975	1509	23	3	47	349	96	355	375	7	128
Regalite™ S7125	C9 H2	280	0.25	682	1018	1663	28	3	28	209	89	346	368	7	85
Regalite™ S7125	C9 H2	300	3	587	851	1417	41	7	11	62	74	325	369	17	22

Resina de partida	Tipo de resina	T (°C)	P (mBarA)	Mn (g/mol) _‡	Mw (g/mol) _‡	Mz (g/mol) _‡	% Resina < 600 g/mol _‡	% Resina < 300 g/mol _‡	S _‡ (< 600 g/mol)	S _‡ (< 300 g/mol)	Tg (°C) ₁	T ₁₀ (°C) ₂	T _{max} (°C) ₂	% Oligómero ₂	S ₂
Regalite™ S5100	C9 H2	280	1.2	574	837	1521	42	7	10	63	69	331	371	14	26
Kristalex™ F-85	PMR	320	0.5	1046	1407	2079	7	0.3	266	16567	76	348	356	2	572
Regalite™ R1100	C9 H2	300	0.5	660	951	1536	33	5	17	119	90	357	387	10	54
Regalrez™ 1094	PMR H2	240	1013	566	757	1017	43	8	23	121	72	313	334	6	183
Regalrez™ 1126	PMR H2	240	1013	669	1041	1660	30	8	43	167	89	318	328	3	449
Regalrez™ 1126	PMR H2	240	400	722	1018	1510	27	3	83	671	84	327	334	3	829
Regalrez™ 1094	PMR H2	240	760	634	778	984	38	2	50	983	71	328	340	3	586
Picco® A100	C9	319	0.03	962	1308	2139	ND	ND	ND	ND	103	353	355	1	3980
Kristalex® 3070	PMR	319	0.01	936	1048	1219	4	0.4	1135	11478	66	363	367	1	4051
Escorez® 5600	H2 DCPD	318	0.03	660	843	1179	34	2	85	1187	112	409	417	3	1012

Resina de partida	Tipo de resina	T (°C)	P (mBarA)	Mn (g/mol) [‡]	Mw (g/mol) [‡]	Mz (g/mol) [‡]	% Resina < 600 g/mol [‡]	% Resina < 300 g/mol [‡]	S _‡ (< 600 g/mol)	S _‡ (< 300 g/mol)	T _g (°C) ₁	T ₁₀ (°C) ₂	T _{max} (°C) ₂	% Oligómero ₂	S ₂
Piccotac® 1095	C5	318	0.01	1345	2231	4432	ND	ND	ND	ND	77	348	356	2	299
Piccotac® 1095	C5	318	0.01	1320	2181	4300	ND	ND	ND	ND	75	347	356	3	217
Escorez® 5600	H2 DCPD	299	0.02	621	811	1174	39	4	42	427	105	399	413	4	383
Picco® A100	C9	319	4.8	785	1133	1915	23	2	33	384	83	343	358	5	166
Piccotac® 1095	C5	269	0.01	1178	2047	4213	ND	ND	ND	ND	68	343	354	3	138
Kristalex® F-85	PMR	280	1.2	851	1268	2078	ND	ND	ND	ND	61	343	360	5	113
Escorez® 5600	H2 DCPD	299	0.5	540	740	1185	49	9	26	144	89	385	401	6	221
Kristalex® 3070	PMR	275	1.2	693	841	1061	ND	ND	ND	ND	44	318	348	10	61
Piccotac® 7590-N	C5/C9	280	2	923	1587	3382	ND	ND	ND	ND	57	330	349	6	52
Picco® A100	C9	280	2	696	1170	2523	ND	ND	ND	ND	70	328	356	9	33
Picco® AR100	C9	280	2	629	787	1138	ND	ND	ND	ND	66	307	349	16	27

Resina de partida	Tipo de resina	T (°C)	P (mBarA)	Mn (g/mol) [‡]	Mw (g/mol) [‡]	Mz (g/mol) [‡]	% Resina < 600 g/mol [‡]	% Resina < 300 g/mol [‡]	S _‡ (< 600 g/mol)	S _‡ (< 300 g/mol)	T _g (°C) ₁	T ₁₀ (°C) ₂	T _{max} (°C) ₂	% Oligómero ₂	S ₂
Piccotac® 8090-E	C5/C9	280	2	1023	2158	5430	ND	ND	ND	ND	50	333	353	7	25
Piccotac® 1095	C5	280	2	964	1823	4078	ND	ND	ND	ND	62	334	359	8	25
Piccotac® 1105-E	C5	280	2	1365	3552	9529	ND	ND	ND	ND	6	350	369	6	20
Picco® AR85	C9	280	2	644	824	1171	ND	ND	ND	ND	51	296	347	18	19
Picco® A100	C9	269	4.9	679	1070	2003	ND	ND	ND	ND	72	314	355	141	19

[‡] Determinado por GPC,

¹ determinada por DSC,

² determinada por TGA de alta resolución,

“ND” = datos no disponibles

Asimismo, se analizaron parámetros físicos similares para resinas termoplásticas no modificadas para compararlas con las resinas termoplásticas modificadas. Los parámetros de las resinas termoplásticas no modificadas se reflejan en la Tabla 6, a continuación. (Plastolyn® es de Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.; Oppera® es de ExxonMobil Chemical Company, Spring, TX, EE. UU.; Sylvares® y Sylvatraxx® son de AZ Chem Holdings, LP, Jacksonville, FL, EE. UU.; Sukorez® y Hickotack® son de Kolon Industries, Inc., Corea del Sur; Wingtack® y Norsolene® son de Cray Valley Hydrocarbon Specialty Chemicals, Exton, PA, EE. UU.).

Puede verse a partir de los datos de las Tablas 5 y 6 que el proceso de modificación reduce principalmente el valor de Mn (peso molecular promedio en número) debido a la eliminación del contenido de oligómero de bajo peso molecular, es decir, las moléculas de dímero, trímero, tetrámero y/o de pentámero en la resina termoplástica. La fracción de alto peso molecular de las resinas termoplásticas modificadas, como indica Mz, casi no cambia en comparación con las resinas termoplásticas no modificadas, es decir, los parámetros físicos de las resinas termoplásticas se miden antes de la modificación. Al eliminar la fracción de bajo peso molecular y baja Tg, la Tg de la resina termoplástica aumenta significativamente. Esto también se refleja en el aumento de la temperatura del punto de reblandecimiento del anillo y la bola.

Estos datos también muestran que dichas modificaciones se pueden realizar en cualquier número de resinas termoplásticas disponibles en el mercado, al menos de los tipos PMR, PMR H2, DCPD, DCPD H2, C5, C5 H2, C9, C9 H2, C5/C9 H2 y C5/C9. Los valores de las Tablas 5 y 6 se determinan utilizando las metodologías que se describen más adelante.

Tabla 6: Parámetros físicos de las resinas termoplásticas no modificadas representativas

Resina de partida	Tipo de resina	Mn (g/mol) $\bar{M}_n$	Mw (g/mol) $\bar{M}_w$	Mz (g/mol) $\bar{M}_z$	% Resina < 600 g/mol $\bar{M}_w$	% Resina < 300 g/mol $\bar{M}_z$	S _g (< 600 g/mol)	S _g (< 300 g/mol)	T _g (°C) T_g	T ₁₀ (°C) T_{10}	T _{max} (°C) T_{max}	% Oligómero $\bar{M}_z$	S ₂
Kristalex® F-115	PMR	1030	2099	3945	15	3	14	67	67	316	342	8	26
Kristalex® F-115	PMR	1009	2145	4094	ND	ND	ND	ND	67	299	334	12	12
Kristalex® F-85	PMR	680	1123	1930	31	7	4	18	39	284	361	22	6
Piccotac® 1115	C5	1132	3310	9977	13	3	8	39	60	346	366	8	14
Plastolyn® R1140	C9 H2	730	1437	2820	24	8	6	17	85	330	393	20	7
Plastolyn® R1140	C9 H2	726	1561	3392	25	9	4	12	84	324	391	23	5
Plastolyn® R1140	C9 H2	744	1601	3311	23	8	5	13	84	324	393	20	5
Regalite® R1100	C9 H2	460	772	1427	50	19	3	7	48	277	383	40	3
Regalite R1125	C9 H2	601	989	1616	34	11	5	17	72	315	393	29	6
Regalite® S5100	C9 H2	522	894	1643	42	15	3	10	48	287	376	32	4
Regalite® S5100	C9 H2	562	933	1757	39	12	4	12	49	286	370	28	5
Regalite® S7125	C9 H2	625	1202	2453	32	11	4	15	71	315	379	22	6
Regalrez 1094	PMR H2	510	710	959	46	13	8	26	41	284	335	18	23
Regalrez® 1126	PMR H2	623	1016	1629	32	10	ND	ND	62	ND	ND	ND	ND
Kristalex® 3085	PMR	690	1106	2359	28	6	9	42	42	312	344	11	23
Picco® A120	C9	712	1588	3489	ND	ND	ND	ND	74	320	357	11	15
Kristalex® 3070	PMR	590	771	1013	ND	ND	ND	ND	30	282	355	23	11
Scorez® 5637	H2 DCPD	437	637	1052	60	19	5	17	80	359	432	33	10
Hickotac® P90S	C9	635	1075	1937	ND	ND	ND	ND	51	300	362	18	9

Kristalex® 3085	PMR	666	983	1451	ND	ND	ND	ND	ND	37	281	345	23	9
Picco® AR100	C9	565	765	1124	ND	ND	ND	ND	ND	52	278	351	30	8
Fuijan Sanmming	Terpene	659	1007	1680	ND	ND	ND	ND	ND	87	245	317	22	8
Sylvatraxx® 4401	PMR	659	1190	1935	ND	ND	ND	ND	ND	37	268	352	17	7
Escorez® 5340	H2 DCPD	297	508	903	73	39	4	7	86	333	441	37	7	7
Piccotac® 7590-N	C5/C9	743	1480	3350	ND	ND	ND	ND	ND	41	299	356	17	6
Sylvares® SA85	PMR	729	1359	2241	ND	ND	ND	ND	ND	41	273	364	17	6
Kristalex® F-85	PMR	661	1139	2044	ND	ND	ND	ND	ND	39	284	359	25	5
Escorez® 5600	H2 DCPD	386	592	890	ND	ND	ND	ND	ND	54	310	427	44	5
Kristalex® 3105 SD	PMR	847	1271	2022	21	4	12	66	59	298	339	52	5	5
Picco® A100	C9	528	1062	2413	ND	ND	ND	ND	ND	48	272	356	22	5
Kristalex® F-100	PMR	817	1547	2871	ND	ND	ND	ND	ND	54	282	347	24	4
Norsolene® W100	PMR	768	1283	2184	ND	ND	ND	ND	ND	55	286	350	34	4
Regalite® S5100	C9 H2	499	851	1648	ND	ND	ND	ND	ND	46	274	371	33	4
Picco® AR85	C9	482	683	989	ND	ND	ND	ND	ND	35	235	353	42	4
Oppera® PR373N	C5/C9	716	1502	4289	ND	ND	ND	ND	ND	42	291	354	21	3
Eastotac® H-142R	C5 H2	412	721	1621	ND	ND	ND	ND	ND	89	316	433	40	3
Piccotac® 8090-E	C5/C9	783	1965	5286	ND	ND	ND	ND	ND	39	286	352	18	3
Sukorez® SU400	H2 DCPD	300	506	942	72	44	3	4	54	291	429	51	3	3
Piccotac® 1105-E	C5	986	3324	9464	ND	ND	ND	ND	ND	46	311	364	15	3
Piccotac® 1095	C5	737	1694	4131	ND	ND	ND	ND	ND	42	285	368	21	3
Norsolene® W85	PMR	619	1074	1805	ND	ND	ND	ND	ND	37	256	352	50	2
Eastotac® H-130R	C5 H2	372	702	1591	ND	ND	ND	ND	ND	73	282	433	47	2
Wingtack® 95	C5	1000	1727	3148	ND	ND	ND	ND	ND	51	264	369	31	2
Eastotac® H-100E	C5 H2	308	743	2133	ND	ND	ND	ND	ND	43	237	429	48	1
Eastotac® H130W	C5 H2	423	735	1648	58	23	2	5	75	443	57	43	3	3

Escorez® 5320	H2 DCPD	265	591	1801	74	41	1	2	64	301	442	39	2
---------------	---------	-----	-----	------	----	----	---	---	----	-----	-----	----	---

Ejemplo 2: Caracterización analítica de resinas modificadas, métodos generales

5 **Métodos generales:** Se utilizaron calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) para evaluar la estabilidad térmica. Se usó GPC para determinar cualquier cambio de peso molecular.

La DSC se realizó con un TA Instruments Q200 (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) en atmósfera de nitrógeno a 20°C/min. Los valores de la segunda exploración de calentamiento se informaron para los ciclos de calor, frío y calor. La TGA de alta resolución se realizó en atmósfera de nitrógeno con un TA Instruments Q500 (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

10

Se calibró un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q2000 de TA Instruments con un sistema de refrigeración RCS 90 (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) utilizando la misma velocidad de calentamiento, gas de purga y caudal que se utilizó durante el análisis de la muestra. El indio se pesó y preparó en una bandeja de aluminio convencional y se usó para calibrar la temperatura como se describe en la norma ASTM E 967.

Las muestras se prepararon pesando de 3 a 5 mg de resina termoplástica en bandejas de aluminio convencional. Tanto la masa de la muestra como la masa de la bandeja se registraron y se introdujeron en el software TA para su análisis. Durante el ensayo de la muestra, se purgó nitrógeno a través de la celda con un caudal de 50 ml/min. Las muestras se enfriaron a cero grados Celsius y se mantuvieron isotérmicas durante dos minutos antes de calentarlas a 135°C con una velocidad de calentamiento de 20°C/min. Este ciclo de calentamiento se repitió y la segunda exploración de calentamiento se utilizó para el análisis.

Se empleó el software TA Instruments Universal Analysis (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) para el análisis de las muestras. La segunda exploración de calentamiento de muestras se analizó para un cambio de etapa o transición vítrea (Tg). El punto medio de la etapa se fijó a la mitad de la altura entre el inicio y el final de la Tg. Los límites inicial y final para la transición se seleccionaron manualmente donde se observaron aproximadamente 20°C de línea base constante antes del inicio y después del final de la Tg.

Las metodologías de GPC fueron las siguientes: para el análisis de GPC se utilizó un HPLC Agilent 1100 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.) equipado con detector de índice de refracción (RID). (Véase, por ejemplo, Mulder et al., J. Chrom. A, 51:459-477, 1970). La muestra se preparó disolviendo 25 mg de material en 10 ml de THF y se sonicó durante aproximadamente 5 min. Luego, se añadieron 10 µl de tolueno y se agitó. Se añadió una parte de esta disolución a un vial. Método de ejecución: flujo: 1 ml/min, disolvente: THF, tiempo de ejecución: 26 min, temperatura RID: 30°C, temperatura de columna: 30°C, inyección: 50 µl, material de calibración: EasiCal PS-1 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU., número de pieza 2010-0505), tipo de columna: 1ª columna: precolumna GPC (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU., número de pieza PL1110-1520), tamaño de partícula: 5 µm, longitud: 50 mm × 7,5 mm, 1ª columna: PLGel 5 µm MIXED-C, número de pieza: PL1110-6500, tamaño de partícula: 5 µm, longitud: 300 mm × 7,5 mm, 2ª columna: OligoPore (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU., número de pieza PL1113-6520), tamaño de partícula: 6 µm, tipo de poro: 100 Å, longitud: 300 mm × 7,5 mm.

Se utilizó un HPLC Agilent 1100 con un detector de índice de refracción Agilent 1260 para el análisis GPC (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.). La fase móvil utilizada fue tetrahidrofurano estabilizado con conservante BHT (Mollickrodt Pharmaceuticals, Inc., Staines-upon-Thames, Inglaterra, Reino Unido). La fase estacionaria constaba de tres columnas de Agilent: precolumna PLGel MIXED (5 micrómetros, 7,5 × 300 mm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.), columna C mixta PLGel (5 micrómetros, 7,5 × 300 mm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.) y una columna OligoPore GPC (5 micrómetros, 7,5 × 300 mm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.).

Los calibradores utilizados fueron patrones de poliestireno monodisperso con un intervalo de peso molecular (MW) de 580 a 4.000.000, aunque también se observaron e incluyeron en la calibración picos para poliestireno dímero, trímero, tetrámero y pentámero. Se utilizó tolueno de calidad analítica como marcador de flujo. Se utilizó una ecuación polinomial de cuarto grado para encontrar el mejor ajuste para el Log MW frente al tiempo de retención observado. Los parámetros del instrumento utilizados para la calibración y el análisis de muestras incluyen un caudal de 1,0 ml/min, un volumen de inyección de 50 microlitros mientras que las columnas y el detector RI se calentaron a 30°C. Las muestras se prepararon disolviendo 25 mg de la muestra en 10 ml de THF con BHT, después de lo cual se añadieron 10 microlitros de tolueno como marcador de flujo. Se analizaron muestras para determinar el Mw, Mn y Mz de las resinas termoplásticas. El porcentaje de resina termoplástica por debajo de 300 g/mol y por debajo de 600 g/mol, incluida la cantidad por debajo de 300 g/mol, se determinó mediante integración GPC con el software Agilent GPC/SEC, versión 1.2.3182.29519.

Los parámetros del instrumento utilizados para la calibración y el análisis de muestras incluyen un caudal de 1,0 ml/min, un volumen de inyección de 50 microlitros mientras que las columnas y el detector RI se calentaron a 30°C. Las muestras se prepararon disolviendo 25 mg de la muestra en 10 ml de THF con BHT, después de lo cual se añadieron 10 microlitros de tolueno como marcador de flujo. Se analizaron muestras para determinar el Mw, Mn y Mz de las resinas termoplásticas.

En los análisis TGA de alta resolución de los porcentajes de oligómeros (Tablas 6 y 7), se calibró un analizador gravimétrico térmico Q500 de TA Instruments usando el punto de Curie de los convencionales de transición magnética como se describe en el método ASTM E1582, procedimiento C. Se calibró con una velocidad de 10 grados por minuto en nitrógeno utilizando aluminio, níquel, perkalloy, hierro y temperatura ambiente. Se puso una bandeja pequeña de aluminio sobre una bandeja de platino y se taró antes del análisis. Se pusieron entre diez y doce miligramos de muestra de resina termoplástica dentro de la bandeja de aluminio para su análisis. La muestra se calentó en nitrógeno con una velocidad de exploración de 20 grados por minuto desde temperatura ambiente hasta 625°C, utilizando un factor de resolución de 3,0 y una sensibilidad de alta resolución de 2,0.

Las muestras se analizaron según las características observadas en el termograma de porcentaje en peso frente a la temperatura y la curva de la primera derivada de las mismas variables. La temperatura en el valor máximo de la

primera derivada, $T_{\text{máx}}$, se utiliza como temperatura de referencia, y el porcentaje de oligómero se obtiene tomando el porcentaje de pérdida de peso a una temperatura 30°C por debajo de $T_{\text{máx}}$. Si la primera derivada es multimodal y la $T_{\text{máx}}$ se asigna razonablemente a los oligómeros, entonces la segunda temperatura máxima en la primera derivada debe designarse como $T_{\text{máx}}$. Además, también se determina la temperatura al 10% de pérdida de peso, T_{10} .

- 5 El método Verband Der Automobilindustrie E.V. (VDA) 278 (VDA 278) ensaya las sustancias volátiles a medianamente volátiles en la medición del valor VOC, lo que permite determinar y analizar sustancias hasta n-pentacosano ($\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, 353 g/mol). (Véase, VDA 278 Análisis de desorción térmica de emisiones orgánicas para la caracterización de materiales no metálicos para automóviles, para la caracterización de materiales no metálicos para automóviles, emitido el 29 de septiembre de 2011, actualizado en octubre de 2011, emitido por la Asociación Alemana de la Industria Automovilística (VDA), Behrenstraße 35, 10117 Berlín, Alemania). Este es el mismo número de carbono citado en la definición europea de material en contacto con alimentos 95 para aceite mineral. VDA 278 también informa un valor FOG que es el total de sustancias en el intervalo de punto de ebullición de los n-alcános $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ a $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ de 198-451 g/mol. Los aceites minerales han sido caracterizados por Vavasour y Chen de la Organización Mundial de la Salud por tener una masa molecular promedio relativa de 300 a 600 g/mol. (Véase, Vavasour et al., SERIE DE ADITIVOS ALIMENTARIOS DE LA OMS: 50, "Evaluación de la seguridad de ciertos aditivos alimentarios / preparado por la 59.^a reunión del Comité Mixto FAO/OMS de Expertos en Aditivos Alimentarios", 2003, "ACEITES MINERALES (MEDIO Y BAJO -VISCOSIDAD) Y CERAS DE PARAFINA"). Por lo tanto la caracterización de las resinas termoplásticas modificadas por el porcentaje del material de resina que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol y también la fracción de resina que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol (incluido en el porcentaje inferior a 600 g/mol g/mol) se caracteriza en la presente memoria.

- Se usaron valores de peso molecular convencional para los monómeros de resina típicos que incluyen estireno, AMS, DCPD, DCP, indeno y piperileno. Las resinas PMR termoplásticas modificadas y las resinas C9, incluidas las resinas PMR y C9 hidrogenadas, parcialmente hidrogenadas y modificadas con comonómeros, generalmente tienen oligómeros trímeros, tetrámeros y pentámeros que poseen un peso molecular entre aproximadamente 300 g/mol y aproximadamente 600 g/mol. Los dímeros de estas resinas poseen un peso molecular de entre unos 100 g/mol y aproximadamente 300 g/mol. Los otros tipos de resinas, tales como C5, C5/C9, DCPD, DCPD modificado con compuestos aromáticos y otras versiones de estas resinas modificadas con comonómeros, así como versiones hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas de estas resinas, comprenden dímeros y trímeros que tienen pesos generalmente entre aproximadamente 100 g/mol y aproximadamente 300 g/mol, y oligómeros tetrámeros y pentámeros de un peso molecular entre aproximadamente 300 g/mol y aproximadamente 600 g/mol. Las resinas C5 y las resinas DCPD, y sus correspondientes versiones hidrogenadas y parcialmente hidrogenadas, sin modificación aromática, generalmente poseen oligómeros tetrámeros que tienen un peso molecular de entre aproximadamente 100 g/mol y aproximadamente 300 g/mol.

Ejemplo 3: Reducción de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y FOG

- 35 Se prepararon y ensayaron resinas termoplásticas modificadas (C9 H2, PMR H2) según Verband Der Automobilindustrie E.V. (VDA) método 278. Se ensayaron resinas termoplásticas comerciales no modificadas Regalite™ S5100, Regalite™ R1100, Regalrez 1126 y Regalrez 1094 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) para comparar.

- Se equipó un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con un detector MS Agilent 5977A con una columna Restek Rtx-5MS de 30 metros (m) × 0,25 milímetros (mm) × 0,25 μm (Restek Corporation, Bellefonte, PA, EE. UU.) con protección Integra desactivada de 10 m y conectado a un PerkinElmer Turbomatrix ATD650 (PerkinElmer, Waltham, MA, EE. UU.). Se cortó una muestra de 15 a 20 mg del interior de un gránulo y se insertó en un tubo de desorción de acero inoxidable y se mantuvo en su lugar con lana de vidrio. Según el método VDA 278, la muestra se calentó en el tubo de desorción térmica durante 30 minutos a 90°C para las emisiones de gases de compuestos orgánicos volátiles (COV), seguido de 60 minutos a 120°C para las emisiones de sustancias condensables (FOG). Para cada uno, las emisiones se recogieron en una trampa fría Tenax (Tenax Corporation, Baltimore, MD, EE. UU.) y luego se desorbieron en una columna de GC para su separación, luego se enviaron a un detector selectivo de masas (MSD) para su identificación y cuantificación.

- El valor VOC es el total de las sustancias fácilmente volátiles a medianamente volátiles. Este método permite determinar y analizar sustancias hasta n-pentacosano (C_{25}). El valor FOG es el total de sustancias en el intervalo de punto de ebullición de n-alcános C_{14} a C_{32} . La cuantificación se logra mediante calibración externa y se informa como concentraciones equivalentes de tolueno para los VOC y concentraciones equivalentes de n-hexadecano para los FOG. Los valores de muestra identificados con * se analizaron mediante el mismo procedimiento en un cromatógrafo de gases Agilent 7890B con un detector de MS Agilent 5975A equipado con una columna Agilent DB-5MS de 30 m × 0,25 mm × 0,25 μm con precolumna de sílice fundida desactivada de 5 m y conectado a un sistema de desorción térmica Gerstel (TDS) que utiliza muestras de 30 mg (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, EE. UU.).

- Los resultados de VOC como equivalentes de tolueno y los resultados de FOG como equivalentes de n-hexadecano en la Tabla 7 muestran que las resinas termoplásticas modificadas tienen una sorprendente disminución del 65% al 96% en VOC y una disminución del 80% al 97% en FOG en comparación con las resinas sin modificar actualmente disponibles en el mercado. Esto hace que las resinas termoplásticas modificadas descritas con valores reducidos de

VOC y FOG de VDA 278 sean excepcionalmente ventajosas para aplicaciones que implican el uso de adhesivos, modificación de plástico, modificación de películas y compuestos elastoméricos termoplásticos donde se reducen los olores, la contaminación del aire y/o la migración de componentes de bajo peso molecular, son de interés. Tales aplicaciones incluyen, pero sin que ello pretenda ser limitante, selladores de ventanas para edificios, selladores adhesivos, juntas, sellos, juntas tóricas, piezas moldeadas, piezas extruidas y similares para automóviles, camiones y otros vehículos motorizados, adhesivos para trabajar la madera, compuestos para respaldo de alfombras y adhesivos, adhesivos para suelos, cinta adhesiva, masillas y selladores, y similares.

Tabla 7: Rendimiento de resinas termoplásticas modificadas y no modificadas según VDA 278

Resina ensayada	Regalrez™ 1126	Regalrez 1126 modificada	Regalite™ S5100	Regalite™ S5100 modificada	Regalite™ R1100	Regalite™ R1100 modificada	Regalrez™ 1094	Regalrez™ 1094 modificada
Tipo de resina	PMR H2	PMR H2	C9 H2	C9 H2	C9 H2	C9 H2	PMR H2	PMR H2
RBSP (°C)	122	132	100	116	102	140	94	121
VOC (µg/g como equiv. de tolueno)	194*	68*	1400	270	1240	250	701*	26*
FOG (µg/g como equiv. de nC16 ^Φ)	794*	155*	11250	1550	10650	270	3313 *	93*

^Φ nC16 = n-hexadecano

* definido como en el caso anterior

Ejemplo 4: Compatibilidad de combinaciones binarias de resinas termoplásticas modificadas

Dos de las resinas termoplásticas modificadas, concretamente la resina termoplástica Regalite™ R1100 modificada y la resina termoplástica Regalite™ S5100 modificada del Ejemplo 3, Tabla 7, Kristalex F-85 modificada y una segunda resina termoplástica Regalite™ R1100 modificada se prepararon y combinaron (50% en peso) con los polímeros de metaloceno-poliétileno (m-PE) o acetato de etilvinilo (EVA) especificados (50% en peso) en una bandeja de aluminio calentada en una placa caliente a aproximadamente 150°C. Estas combinaciones se mezclaron con una espátula hasta homogeneidad o durante un máximo de 10 minutos. Las resinas comerciales Plastolyn™ R1140, Kristalex™ F-115 y Regalite™ S5100 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) se incorporaron en mezclas de resinas comparativas. Además, las dos mismas resinas termoplásticas Regalite™ R1100 modificadas se combinaron (20% en peso) con un polímero de polipropileno (PP) de calidad para extrusión con un índice de fluidez (MFR) de 3 g/min, 230°C/2,16 kg (79,9% en peso) y 0,1% en peso de Irganox® 1010 (pentaeritritol tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato), BASF, Ludwigshafen, Alemania) a 200°C y 35 rpm durante 10 minutos en una mezclador medidor Brabender W50EHT (C.W. Brabender Instruments, Inc. Hackensack, NJ, EE. UU.). Se usó la resina comercial Plastolyn™ R1140 para preparar de manera similar una mezcla comparativa. Las resinas termoplásticas modificadas, los polímeros especificados y las mezclas preparadas se caracterizaron por DSC y los valores obtenidos se proporcionan en las Tablas 8A y 8B, a continuación.

La ecuación de Fox ($1 / T_{g,mez} \approx \sum_i \omega_i / T_{g,i}$) se conoce bien para describir la Tg de una mezcla de polímeros cuando los componentes son totalmente compatibles entre sí. La magnitud de la desviación de la Tg de Fox pronosticada a veces se considera una indicación de compatibilidad con un sistema totalmente compatible que tenga una diferencia cero entre la Tg de Fox pronosticada y la Tg real medida de la mezcla preparada. Las mezclas proporcionadas en la presente memoria, incluidas las resinas termoplásticas modificadas descritas, estaban hasta 5°C más cerca de la Tg de Fox pronosticada que las mezclas comparativas, lo que indica una compatibilidad significativamente mejorada de las resinas termoplásticas modificadas en los polímeros en comparación con las resinas convencionales no modificadas. Fue especialmente sorprendente que las mezclas de polipropileno (PP) que comprenden resinas inventivas y PPE1 y PPE2 tuvieran valores de Tg dentro de 1°C de los valores de Tg de Fox predichos. Además, las mezclas que comprendían las resinas modificadas de la invención eran transparentes o tenían menos turbidez que las mezclas comparativas, lo que indica la compatibilidad mejorada de las resinas de la invención en los polímeros ensayados.

Tabla 8A: Compatibilidad de resinas termoplásticas modificadas con polímeros

Polímero	AFFINITY™ GA1950			Polipropileno (PP) (3 g/10 min MFR, 230°C/2,16 kg)		
resina de ensayo	Regalite™ R1100 modificada	Regalite™ R1100 modificada	Plastolyn™ R1140	Regalite™ R1100 modificada	Regalite™ R1100 modificada	Plastolyn™ R1100
Polímero (%)	50	50	50	80	80	80
Resina (%)	50	50	50	20	20	20
Tg DSC, resina	93,9	92,7	90,2	93,9	92,5	84,9
Tg DSC, polímero	-51,5	-51,5	-51,5	-2,0	-2,0	-2,0
Tg DSC, combinación - real	-31,5	-31,5	-36,8	22,9	22,0	17,8
Tg DSC, combinación - pronosticada por Fox	3,2	2,9	2,2	21,9	21,9	20,2
Diferencia (Tg pronosticada por Fox - Tg combinación real)	34,7	34,4	39,0	-0,9	-0,1	2,3
°C compatibilidad mejorada	4,3	4,6	referencia	1,4	2,2	referencia
Aspecto fundido (5 = opaco)	Transparente a 160°C	Transparente a 160°C	Turbidez = 4 a 160°C	Transparente a 215°C	Transparente a 215°C	Turbidez = 1 a 215°C

Tabla 8B: Compatibilidad de resinas termoplásticas modificadas con polímeros

Polímero	Evatane™ 40-55		Evatane™ 28-150	
resina de ensayo	Kristalex™ F-85 modificada	Kristalex™ F-115	Regalite™ S5100 modificada	Regalite™ S5100
Polímero (%)	50	50	50	50
Resina (%)	50	50	50	50
Tg DSC, resina	76,7	67,6	70,1	50,0
Tg DSC, polímero	-24,6	-24,6	-28,8	-28,8

Polímero	Evatane™ 40-55		Evatane™ 28-150	
Tg DSC, combinación - real	-5,1	-11,9	-7,1	-17,2
Tg DSC, combinación - pronosticada por Fox	17,5	14,3	12,3	5,1
Diferencia (Tg pronosticada por Fox - Tg combinación real)	22,6	26,2	19,4	22,3
°C compatibilidad mejorada	3,6	--	2,9	--
Aspecto fundido (5 = opaco, 1 = transparente)	Turbidez = 2, 160°C	Turbidez = 5, 160°C	Turbidez = 1, 160°C	Turbidez = 1, 160°C

Ejemplo 5: Composiciones de HMPSA que contienen resinas C5 termoplásticas modificadas

Se prepararon resinas termoplásticas modificadas (C5) y se combinaron en las proporciones que se muestran a continuación en la Tabla 9 para crear adhesivos termofusibles sensibles a la presión (HMPSA) TE1, TE2 y TE3 (todos los valores están en phr). Se usó una resina termoplástica no modificada (C5), Piccotac™ 1115 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.), para preparar el adhesivo comparativo TC1. Los adhesivos de copolímero de bloques de estireno se mezclaron en un mezclador Linden Sigmablade de 1 kg de capacidad acoplado a una unidad de control de temperatura de aceite caliente Julabo (Julabo Labortechnik GmbH, Seelbach, Alemania). El mezclador se precalentó durante 45 minutos utilizando aceite a 170°C, lo que dio como resultado una temperatura típica del mezclador de aproximadamente 150°C. El copolímero de bloques de estireno, el antioxidante y la mitad de la resina se cargaron en atmósfera de nitrógeno y se mezclaron durante aproximadamente 12 minutos o hasta homogeneidad. Cada adición posterior de componente se mezcló durante 5 a 10 minutos antes de realizar otra adición. Se añadió resina termoplástica en tercios, seguido de la adición de aproximadamente un tercio del aceite especificado y el aceite restante se añadió en tres partes. La composición final se mezcló durante 30 minutos más, con una temperatura final típica del adhesivo de 150°C.

Tabla 9: Formulaciones de HMPSA para ensayos de cinta de PSA que contienen resinas C5 modificadas

	TC2	TE1	TE2	TE3
Kraton™ D1160	100	100	100	100
Piccotac™ 1115	115	0	0	0
Piccotac™ 1095N modificada	0	115	0	0
Piccotac™ 1095N modificada	0	0	115	100
Aceite Nyflex® 820	15	15	15	15
Antioxidante Irganox® 1010	0,01	0,01	0,01	0,01

Las características viscoelásticas del Adhesivo Comparativo TC2 y los Adhesivos Inventivos de Ejemplo TE1, TE2 y TE3 se caracterizaron por Análisis Mecánico Dinámico (DMA), y los valores obtenidos se proporcionan en la Tabla 10. La viscosidad de los adhesivos preparados se midió siguiendo la norma ASTM D-3236, Brookfield Engineering Laboratories Modelo DV-II, husillo 29. Tres operarios evaluaron de forma independiente la pegajosidad relativa de los dedos dentro de un conjunto de muestras y los valores promedio se informan en la Tabla 10.

Los adhesivos de resina termoplástica modificada presentan un valor máximo de Tan-δ aumentado correspondiente a una excelente compatibilidad de las resinas termoplásticas modificadas con el bloque medio de polímero, lo que da como resultado una mayor pegajosidad del adhesivo en comparación con el ejemplo comparativo que contiene resina

no modificada.

Tabla 10: Comparación de parámetros físicos de HMPSA formulados con resinas termoplásticas modificadas y no modificadas

	TC2	TE1	TE2	TE3
RBSP Resina (°C)	113	107	117	117
Propiedades de HMPSA				
RBSP HMPSA (°C)	134	133	134	148
Viscosidad Brookfield a 180°C (cP)	109,800	120,700	152.000	188.000
Pegajosidad de los dedos	+/-	+++	++	+++
Temperatura máxima Tan-δ de DMA (°C)	9.2	7.2	13.2	7.2
Valor máximo Tan-δ de DMA	1.5	1.9	1.9	1.8
3ª Temperatura convergencia de DMA (Tan-δ = 1) (°C)	123	125	128	127

- 5 Las formulaciones de HMPSA preparadas se revistieron sobre una película de Mylar (BoPET, tereftalato de polietileno biaxialmente orientado) de 50 µm (2 milésimas de pulgada) utilizando un equipo de revestimiento de cuchilla termofusible Bobis a 180°C (equipo de revestimiento de laboratorio LC200 producido por Maan Group, Raalte, Países Bajos). La formulación comparativa de HMPSA se revistió a 190°C para obtener una buena fluidez. Las cintas se ensayaron después de 24 horas a 23°C/50% de HR y después de un envejecimiento de dos semanas en un horno a 40°C. Los ensayos de rendimiento de la cinta se realizaron según AFERA 5001 (resistencia al despegado a 180°, acero inoxidable, n = 4), AFERA 5012 (adherencia al cizallamiento estático, n = 4, 23°C/2,5 kg, 40°C/1 kg y 70°C) C/0,5 kg), AFERA 5013 GTF 6001 (Temperatura de fallo de adherencia por cizallamiento, SAFT, n = 4, 0,5 kg) y FTM-9 (pegajosidad de bucle, n = 4). Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla 11.

- 15 Los pesos de revestimiento fueron de 18 ± 1 g/m², y las muestras de cinta revestida se acondicionaron en un clima de temperatura y humedad controladas (25°C y 50% de humedad relativa) durante la noche antes de ensayarlas como cintas adhesivas sensibles a la presión.

- 20 Los ensayos de pegajosidad de bucle se realizaron en un comprobador de tracción Instron tipo 3344 con celda de carga de 50 N de conformidad con PSTC-16 Instron Corporation, Norwood, MA, EE. UU.). La velocidad de desplazamiento de la cruceta fue de 5 mm/s. En los experimentos se utilizó un lazo de cinta de 25 mm × 125 mm. El bucle libre de cinta, sin restricciones por las empuñaduras, tenía 75 mm de longitud. El área de contacto del bucle fue de 25 mm × 25 mm y se registró la fuerza máxima por unidad de anchura del espécimen. La altura inicial, medida desde la parte inferior de las mordazas hasta la superficie del sustrato, fue de 50 mm. El desplazamiento máximo fue de 44 mm y el tiempo de permanencia en el desplazamiento máximo fue de un segundo.

- 25 La medición de la temperatura de fallo de adherencia por cizallamiento (SAFT) siguió el método de ensayo AFERA 5013 GTF 6001 para la temperatura de fallo de adherencia por cizallamiento (SAFT) de la cinta sensible a la presión y se midió utilizando un horno de ensayo de cizallamiento equipado con un comprobador de banco de cizallamiento de alta temperatura (ChemInstruments, Fairfield, OH, EE. UU.). Se adhirió un área de cinta de 25 × 25 mm (1" × 1") a un panel de acero inoxidable utilizando una pasada completa de un rodillo manual convencional de 2 kg (4,5 libras). Las muestras se prepararon y aclimataron durante 30 minutos a 25°C y 50% de HR, luego se pusieron en el horno y se suspendió una carga estática de 500 g de la cinta. El horno se equilibró durante 20 minutos a 40°C y luego se aumentó la temperatura con una velocidad de calentamiento de 0,5°C/minuto. El tiempo medido hasta el fallo se registró y convirtió a una temperatura de fallo en grados Celsius (°C). El número mínimo de muestras para el ensayo SAFT fue de cuatro.

- 35 Las mediciones del poder de sujeción a cizallamiento se realizaron con una modificación del método AFERA 5012, Cintas autoadhesivas - Medición de la adherencia estática al cizallamiento EN 1943 2002, utilizando un comprobador de cizallamiento. Estos experimentos se realizaron para medir la temperatura ambiente, las propiedades cohesivas o de cizallamiento de la cinta adhesiva. Se utilizó un área de contacto de 25 mm × 25 mm (1" por 1") descrita en AFERA 5012. La cinta adhesiva sensible a la presión (PSAT) se adhirió a probetas de acero inoxidable con un rodillo

convencional de 4,5 lb (2 kg) y se suspendió una masa de 2,5 kg de la cinta. El tiempo (h) al cual el adhesivo falló cohesivamente se registró como el poder de sujeción. Después de alcanzar un tiempo máximo de 167 h (10.000 min), las muestras se retiraron del aparato de ensayo. Se prepararon de manera similar muestras para el poder de sujeción a cizallamiento a 70°C. Las muestras se pusieron en un horno y se aclimataron a 70°C. Después de alcanzar esta temperatura, la carga estática de 500 g se suspendió de la cinta. Se registró el tiempo medido hasta el fallo. El número mínimo de muestras analizadas fue de cuatro.

La resistencia al despegado a 180° o fuerza de despegado por unidad de anchura se midió según AFERA 5001: Cintas autoadhesivas - Medición de la adherencia al despegado del acero inoxidable o de su propio respaldo - Cintas monocapa, Adherencia al despegado a un ángulo de 180°. Se ensayaron tiras rectangulares de cinta de 25 mm × 250 mm usando un Instron Modelo 3344 a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 5 mm/s (12 pulgadas/minuto) (Instron, Norwood, MA, EE. UU.). Los resultados se registraron en N/25 mm.

La excelente compatibilidad de las resinas termoplásticas modificadas en el adhesivo produjo una pegajosidad superior con una mejora de más del 100% en la pegajosidad de bucle y una adherencia superior con una resistencia al despegado superior en más del 50%. Sorprendentemente, la resina termoplástica modificada proporcionó un rendimiento superior en pegajosidad, adherencia y cohesión con una fuerza cohesiva superior, como lo indica una adherencia al cizallamiento más prolongada a 23°C después del envejecimiento, y una mejor resistencia a la temperatura, como lo indican las temperaturas SAFT más altas de TE2 y TE3. Sorprendentemente, los adhesivos de la invención tienen una resistencia cohesiva superior a alta temperatura, como lo indica una adherencia al cizallamiento más del 80% más prolongada a 70°C. Lo más sorprendente fue que la adherencia por cizallamiento a 70°C de TE3 fue más de un 400% más larga que la adherencia por cizallamiento a 70°C de TC1.

Además, el adhesivo TE3 usa menos resina para lograr mayor resistencia a la temperatura, fuerza cohesiva y pegajosidad que el adhesivo comparativo TC2 que contiene solo resina sin modificar. Esto significa que la resina termoplástica modificada en TE3 es más eficaz por gramo utilizado para lograr las propiedades deseadas de rendimiento de la cinta que las resinas termoplásticas no modificadas disponibles comercialmente en la actualidad.

Tabla 11: Rendimiento de las cintas de HMPSA formuladas con resinas termoplásticas modificadas y no modificadas

Ensayo	TC2	TE1	TE2	TE3
Pegajosidad de bucle al acero (N) - inicial	1,2	4,1	2,2	3,4
Pegajosidad de bucle (N) - envejecido	sin pegajosidad	1,7	0,5	1,5
Adherencia al despegado (N/25 mm) – inicial	12,3	19,0	19,9	19,3
Adherencia al despegado (N/25mm) – envejecido	0,2	16,9	16,5	16,0
Adherencia al cizallamiento a 23°C/2,5 kg (min) - inicial	> 2 semanas	> 2 semanas	> 2 semanas	> 2 semanas
Adherencia al cizallamiento a 23°C/2,5 kg (min) - envejecido	sin pegajosidad	> 2 semanas	> 2 semanas	> 2 semanas
Adherencia al cizallamiento a 70°C/0,5 kg (min) - inicial	4292	7781	8913	>2 semanas
Adherencia al cizallamiento a 70°C/0,5 kg (min) - envejecido	sin pegajosidad	> 2 semanas	7183	> 2 semanas
SAFT (°C) - inicial ($\sigma = 1$)	112	117	112	120
SAFT (°C) - envejecido	sin pegajosidad	113	117	120

Ejemplo 6: Composiciones adhesivas de envasado de metaloceno-polietileno

Se preparó resina termoplástica modificada (C9 H2) y se combinó en las proporciones que se muestran en la Tabla 12 para preparar el adhesivo de fusión en caliente PE4. Los componentes se pusieron en una bandeja de aluminio calentada en una placa caliente a aproximadamente 150°C. La mezcla se mezcló con una espátula hasta homogeneidad o durante un máximo de 10 minutos. Se usaron las resinas termoplásticas no modificadas (C9 H2) Regalite™ R1125 y Plastolyn™ R1140 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) para preparar de forma similar los adhesivos comparativos PC2 y PC4, respectivamente.

Tabla 12: Composiciones adhesivas de envasado que contienen resinas modificadas

	PC2	PC4	PE4
RBSP Resina (°C)	125	139	140
AFFINITY™ AG 1950 (% en peso)	42	42	42
Regalite™ R1125 (% en peso)	38	0	0
Plastolyn™ R1140 (% en peso)	0	38	0
Regalite™ R1100 modificada (% en peso)	0	0	38
Cera (Sasol H1) (% en peso)	20	20	20
Antioxidante (Irganox® 1010) (% en peso)	0,38	0,38	0,38

- La viscosidad Brookfield se determinó según la norma ASTM D3236, "Método de ensayo convencional para la viscosidad aparente de adhesivos de fusión en caliente y materiales de revestimiento" usando un Brookfield Engineering Laboratories modelo DV-II equipado con un Brookfield Thermosel™ a la temperatura especificada (AMETEK Brookfield, Middleborough, MA, EE. UU.).

La apariencia visual se determinó manualmente con una calificación de 1 (transparente) a 5 (opaco).

- Las muestras unidas se prepararon utilizando el Sustrato 1: cartón corrugado, acanalado tipo B, 220 g/m² revestimiento Kraft, 220 g/m² revestimiento Kraft, procedente de Rengo Co., Ltd., Japón, o el Sustrato 2: cartón corrugado, acanalado tipo B, 115 g/m² revestimiento Kraft, 150 g/m² revestimiento de ensayo, procedente de Moorman (Royal Moorman Karton Weesp BV, Weesp, Países Bajos).

- Se prepararon muestras unidas para el ensayo de adherencia (desgarro de fibra) y para la medición del tiempo abierto y fraguado utilizando una Unidad de Ensayo de Adhesivo fabricada por ITW Dynatec GmbH, Mettmann, Alemania, según el Método JAI-7-B de la Asociación de la Industria de Adhesivos Japonesa (JAI), con acanalados de cartón perpendiculares. El ensayo de desgarrado de fibra consiste en el desgarrado manual de sustratos de cartón encolado en condiciones de temperatura ambiente o 0°C (desgarro de fibra a baja temperatura, LTFT). Los sustratos de cartón pegados se acondicionaron a temperatura durante al menos 10 horas antes del ensayo. Las muestras para los ensayos SAFT y PAFT se prepararon siguiendo el método JAI JAI-7-A, y las muestras para los ensayos de poder de sujeción (modo despegado) se prepararon siguiendo el método JAI JAI-7-C. Todas las muestras se prepararon con un tiempo abierto de dos segundos y un tiempo de compresión de 20 segundos con una presión de contacto de 250 N. Se analizaron un mínimo de 8 muestras para cada ensayo. Los ensayos PAFT y SAFT se realizaron con pesos de 100 g y 500 g, respectivamente, y una velocidad gradual en el horno de 0,5°C/min. Las muestras de poder de sujeción se ensayaron a la temperatura especificada utilizando un peso de 250 g. La determinación del tiempo de fraguado usó un tiempo abierto de 2 segundos y una presión de contacto de 8 N. El tiempo de fraguado se determinó usando la fuerza de tracción máxima en combinación con un mínimo de 70% de desgarrado de fibra.

- Las propiedades y el rendimiento de los adhesivos preparados se presentan en la Tabla 13. Sorprendentemente, el adhesivo PE4 que contiene resina termoplástica modificada, preparado con resina termoplástica RBSP modificada a 140°C, es transparente a 160°C, mientras que el adhesivo preparado con resina PC4 convencional a 140°C tiene un aspecto inaceptable, casi opaco. Esto indica una compatibilidad mucho mayor de la resina termoplástica RBSP a 140°C modificada con el polímero m-PE, como se muestra en el Ejemplo 4, y con la formulación adhesiva general en comparación con la resina RBSP convencional a 140°C. Cuando se compara el rendimiento del adhesivo con el adhesivo PC2 transparente que comprende el punto de reblandecimiento más bajo, la resina RBSP convencional de 125°C, el PE4 inesperadamente tiene una viscosidad comparable y proporciona una mejor resistencia al calor (PAFT) y un mejor rendimiento de desgarrado de fibra a una baja temperatura de -15°C.

Tabla 13: Propiedades y rendimiento de las composiciones adhesivas de envasado de metaloceno-polietileno formuladas con resinas termoplásticas modificadas y no modificadas

	PC2	PC4	PE4
RBSP Resina (°C)	125	139	140
Adhesivo RBSP (°C)	109	111	109
Viscosidad Brookfield a 160°C (cP)	2130	2295	2285
Aspecto visual a 160°C	1	5 - opaco	1
(5 = opaco, 1 = transparente)			
Aspecto visual a 180°C (5 = opaco, 1 = transparente)	1 - transparente	4 - turbio	1
PAFT - Sustrato 2 (°C)	81	87	87
Poder de sujeción, modo despegado a 50°C - Sustrato 1 (h)	> 24	> 24	> 24
SAFT - Sustrato 2 (°C)	84	85	84
LTFT -15°C Sustrato 2 (%)	25	38	40
Tiempo de fraguado - Sustrato 1 (s)	5	4	10

Ejemplo 7: Composiciones adhesivas de acetato de etilenvinilo que contienen resinas modificadas

- 5 Se prepararon resinas termoplásticas modificadas y se combinaron en las proporciones que se muestran en la Tabla 14 para preparar adhesivos de fusión en caliente VVE5 (PMR) y VVE2 (C9 H2). Se utilizaron las resinas termoplásticas no modificadas (PMR) Kristalex™ F-85 y Kristalex™ F-115 para preparar los adhesivos comparativos VVC5 y VVC6, y se utilizaron Regalite™ S5090 y Regalite™ S5100 (C9 H2) para preparar los adhesivos comparativos VVC1 y VVC2 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.). Los adhesivos son útiles para envasado, carpintería y otras aplicaciones similares. Los adhesivos se prepararon y ensayaron siguiendo métodos convencionales como se describe en el Ejemplo 7.

Tabla 14: Formulaciones adhesivas de EVA que comprenden resina termoplástica modificada

	VVC1	VVE2	VVC2	VVC5	VVE5	VVC6
Evatane™ 28-150 (% en peso)	40	40	40	0	0	0
Evatane™ 40-55 (% en peso)	0	0	0	40	40	40
Regalite™ S5090 (TK757) (% en peso)	35	0	0	0	0	0
Regalite™ S5100 modificada (% en peso)	0	35	0	0	0	0
Regalite™ S5100 (% en peso)	0	0	35	0	0	0
Kristalex™ F-85 (% en peso)	0	0	0	15	0	0
Kristalex™ F-85 modificada (% en peso)	0	0	0	0	15	0
Kristalex™ F-115 (% en peso)	0	0	0	0	0	15

	VVC1	VVE2	VVC2	VVC5	VVE5	VVC6
Regalite™ R1100 (% en peso)	0	0	0	20	20	20
Cera (Sasol H1) (% en peso)	15	15	15	15	15	15
Cera de parafina 66-69 (% en peso)	10	10	10	10	10	10
Antioxidante (Irganox® 1010) (% en peso)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Sorprendentemente, el adhesivo inventivo VVE2 era transparente usando la resina termoplástica RBSP modificada superior, lo que dio como resultado una PAFT ventajosa y significativamente más alta que VVC1 y un 400% y 189% más de poder de sujeción a 50°C (despegado) que VVC1 y VVC2, respectivamente, mientras se mantenía la adherencia a -15°C, Tabla 15. Sorprendentemente, el adhesivo EVA con alto contenido de acetato de vinilo VVE5 era transparente con un 100% de poder de sujeción mejorado a 50°C (despegado) en comparación con VVC5 y VVC6, mientras mantenía la adherencia a -15°C.

Tabla 15: Propiedades y rendimiento de las formulaciones adhesivas de EVA que comprenden resinas termoplásticas modificadas

	VVC1	VVE2	VVC2	VVC5	VVE5	VVC6
RBSP Resina (°C)	91	116	99	86	117	116
Adhesivo RBSP (°C)	107	109	108	108	107	107
Viscosidad Brookfield a 160°C (cP)	2230	2790	2450	6500	7600	7200
Aspecto visual a 160°C (5 = opaco, 1 = transparente)	1	1	1	1	1	1
PAFT - Sustrato 1 (°C)	58 ± 1	68 ± 1	65 ± 1	85 ± 1,7	81 ± 1,1	82 ± 1,5
HP a 50°C - Sustrato 1 (h)	13 ± 4	66 ± 25	23 ± 3	86 ± 42	171 ± 46	128 ± 44
LTFT -15°C Sustrato 1 (%)	43 ± 26	61 ± 34	75 ± 26	88 ± 27	88 ± 21	98 ± 8
LTFT 0°C Sustrato 1 (%)	88 ± 28	95 ± 10	95 ± 15	90 ± 17	93 ± 12	85 ± 21

Ejemplo 8: Composiciones adhesivas de acetato de etilenvinilo que contienen resinas modificadas

Se preparó resina termoplástica modificada (PMR) y se combinó en las proporciones que se muestran en la Tabla 16 para preparar dos adhesivos de fusión en caliente diferentes, VE3 y VE7. Se utilizó una resina termoplástica no modificada (PMR), Kristalex™ 3085, para preparar los adhesivos comparativos VC1 y VC5 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.). Las formulaciones adhesivas se prepararon mezclando minuciosamente los polímeros, la resina y el antioxidante especificados usando un agitador mecánico equipado con un impulsor helicoidal, seguido de la adición de las ceras especificadas. Las formulaciones se mezclaron durante 15 minutos después de completar todas las adiciones. Las formulaciones VC1 y VE3 se mezclaron a aproximadamente 150°C y se aplicaron a 130°C a un sustrato de cartón para el ensayo. Las formulaciones VC5 y VE7 se mezclaron a aproximadamente 180°C y se aplicaron a 180°C a un sustrato de cartón para el ensayo.

Tabla 16: Formulaciones adhesivas de EVA que comprenden resina termoplástica modificada

	VC1	VE3	VC5	VE7
Evatane™ 28-800 (% en peso)	35	35	0	0
Evatane™ 28-40 (% en peso)	0	0	38	38
Evatane™ 28-420 (% en peso)	0	0	42	42
Permalyn™ 6110 (% en peso)	5	5	0	0
Kristalex™ 3085 (% en peso)	30	0	80	0
VE7 Resina Kristalex™ 3085 modificada (% en peso)	0	30	0	80
Cera de parafina pf 66-69°C (% en peso)	29,6	29,6	0	0
Cera microcristalina Sasolwax™ 3279 (% en peso)	0	0	40	40
Antioxidante Irganox® 1010 (% en peso)	0,4	0,4	0,6	0,6

La viscosidad Brookfield se analizó según la norma ASTM D3236, "Método de ensayo convencional para la viscosidad aparente de adhesivos termofusibles y materiales de revestimiento" utilizando un Brookfield DV-I+ con Thermosel™ y husillo 27 a la temperatura especificada (AMETEK Brookfield, Middleborough, MA, EE. UU.).

Las muestras unidas para el ensayo de fibra y para la medición del tiempo abierto y de fraguado se prepararon utilizando un comprobador de fusión en caliente modelo ASM-15N fabricado por Mitsubishi Electric Corporation (MEC) en Japón según el Método JAI-7-B, con canales de cartón perpendiculares. El ensayo de desgarro de fibra consiste en desgarrar manualmente sustratos de cartón encolado en condiciones de temperatura ambiente o 0°C. Los sustratos de cartón pegado se acondicionaron a temperatura durante al menos 10 horas antes del ensayo. Las muestras para los ensayos SAFT y PAFT se prepararon siguiendo el Método JAI-7-A, y las muestras para los ensayos de poder de sujeción (modo de despegado) se prepararon siguiendo el Método JAI-7-C. Los ensayos PAFT y SAFT se realizaron con pesos de 100 g y 500 g, respectivamente, a una velocidad gradual en el horno de 0,5°C/min. Se analizan un mínimo de 5 muestras para cada ensayo. Las muestras de poder de sujeción se ensayaron con un peso de 250 g. Todas los ensayos se realizaron sobre el Sustrato 1.

Las propiedades y el rendimiento de los adhesivos preparados se dan en la Tabla 17. Las resinas termoplásticas modificadas incorporadas en los adhesivos VE3 y VE7 exhibieron una RBSP aproximadamente 20°C más alta que los adhesivos formulados con resinas no modificadas. Sorprendentemente, a pesar de la resina RBSP significativamente más alta, los adhesivos VE3 y VE7 que incorporan las resinas termoplásticas modificadas muestran valores de RBSP y valores de viscosidad comparables a los de las muestras de control VC1 y VC5, respectivamente.

Aunque la resina termoplástica RBSP modificada superior analizada en este ejemplo no aumentó la viscosidad del adhesivo, hubo un aumento sorprendente y ventajoso del 400% en el poder de sujeción a 50°C del adhesivo VE3 que comprende resina termoplástica modificada en comparación con VC1 que comprende resina no modificada. VE3 y VE7 exhibieron mejoras en el tiempo de fraguado, el tiempo abierto y la resistencia térmica (PAFT). Además, el adhesivo VE7 que comprende resina termoplástica modificada sorprendentemente mejoró significativamente la adherencia al cartón a -7°C en comparación con los adhesivos que comprenden resina convencional sin modificar. Por lo tanto, las resinas termoplásticas modificadas permitieron el uso de resinas RBSP superiores sin aumentar significativamente la RBSP y la viscosidad del adhesivo final, manteniendo así la facilidad de procesamiento y la capacidad de usar temperaturas de aplicación de adhesivo más bajas. Además, se observó un rendimiento excelente en términos de resistencia a la temperatura y propiedades de fraguado al incorporar las resinas termoplásticas modificadas descritas en la presente memoria en estas formulaciones adhesivas.

Tabla 17: Propiedades de los adhesivos de EVA que comprenden resinas termoplásticas modificadas

	VC1	VE3	VC5	VE7
Adhesivo RBSP (°C)	76	75	85	87
Viscosidad 120°C (cP)	1530	1709	7825	9525
Viscosidad 140°C (cP)	810	892	4215	4892
Viscosidad 160°C (cP)	467	510	2400	2796
tiempo abierto (s)	8	4	30	27
tiempo de fraguado (s)	6	4	10	8
PAFT (JAI) (°C)	55 ± 3	61 ± 2	47 ± 2	51 ± 2
SAFT (JAI) (°C)	69 ± 3	69 ± 2	62 ± 3	69 ± 3
poder de sujeción 50°C (despegado JAI) (min)	12 ± 1,4	52 ± 17	8 ± 0,7	11 ± 2
Desgarro de fibra (%)				
TA	100	100	100	100
-7°C	100	100	20	90
-15°C	80	30	10	10

Ejemplo 9: Composiciones adhesivas para construcción no tejidas de SBS que contienen resinas modificadas

- 5 Se prepararon resinas termoplásticas modificadas (C9 H2) y se combinaron en las proporciones que se muestran en la Tabla 18 para construir los adhesivos de fusión en caliente HE3, HE4 y HE5. Se utilizó una resina termoplástica no modificada (C9 H2), Regalite™ S7125, para preparar el adhesivo comparativo HC3 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.). Los procedimientos empleados en este caso fueron los mismos que en el Ejemplo 5.

10 Tabla 18: Adhesivos para construcción no tejidos de copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS) que comprenden resinas termoplásticas modificadas

	HE3	HE4	HE5	HC3
RBSP Resina (°C)	141	135	121	121
SBS Europrene SolT 6414 (% en peso)	20	20	20	20
Regalite™ S7125 modificada (% en peso)	60	0	0	0
Regalite™ S7125 modificada (% en peso)	0	60	0	0
Regalite™ S7125 modificada (% en peso)	0	0	60	0
Regalite™ S7125 (% en peso)	0	0	0	60
Aceite mineral Primol 352 (% en peso)	20	20	20	20

	HE3	HE4	HE5	HC3
Antioxidante Irganox® 1010 (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2

Las propiedades de los adhesivos preparados en este experimento se proporcionan en la Tabla 19. El adhesivo que contiene resina termoplástica modificada HE5 tiene una RBSP más baja y una viscosidad más baja que el adhesivo comparativo HC3 preparado con resina convencional sin modificar, lo que facilita el procesamiento y la aplicación del adhesivo HE5. Además, los adhesivos HE3, HE4 y HE5 muestran una compatibilidad sorprendentemente excelente de las resinas termoplásticas modificadas en los adhesivos porque el valor máximo de Tan-δ es igual o mayor que el valor máximo de Tan-δ del adhesivo comparativo HC3, incluso cuando el adhesivo HE3 que comprende resina termoplástica modificada se basa en una resina con un valor RBSP que es significativamente mayor que la resina comparativa.

Tabla 19: Propiedades de los adhesivos de construcción no tejidos de SBS que comprenden resinas termoplásticas modificadas

	HE3	HE4	HE5	HC3
RBSP Resina (°C)	141	135	121	121
Propiedades del HMA				
HMA RBSP (°C)	104	100	95	100
Turbidez (5 = opaco, 1 = transparente)	1	1	1	1
Viscosidad de fusión Brookfield a 140°C (Pa•s)	11750	10350	5760	7763
Viscosidad de fusión Brookfield a 160°C (Pa•s)	3725	3413	2150	2638
Viscosidad de fusión Brookfield a 180°C (Pa•s)	1610	1450	1010	1225
Temperatura máxima Tan-δ de DMA (°C)	37	35	25	29
Valor máximo Tan-δ de DMA	4,2	3,2	4,9	3,5
3ª Temperatura convergencia de DMA (°C)	99	95	89	94
G' a 37°C de DMA (10 ⁵ Pa)	1,6	2,0	4,6	6,0

Los adhesivos HE4 y HE5 de la invención y el adhesivo comparativo HC3 se revistieron sobre una película de Mylar de 50 µm (2 milésimas de pulgada) usando un equipo de revestimiento de cuchilla de fusión en caliente de laboratorio propio a 150°C. Los pesos de la capa de 26 ± 2 g/m², y las muestras de cinta revestida se acondicionaron en un clima de temperatura y humedad controladas (25°C y 50% de humedad relativa) durante la noche antes de ensayarlas como cintas adhesivas sensibles a la presión. Los resultados presentados en la Tabla 20 fueron inesperados. HE5 tenía un 170% más de pegajosidad de bucle y más de un 950% más de adherencia de despegado a 180° sobre acero inoxidable que el adhesivo comparativo, HC3. Por lo general, un aumento en la adherencia va acompañado de una disminución en la cohesión, pero sorprendentemente, HE5 y HE4 también tenían casi un 950% y un 200% más de poder de sujeción (cizallamiento) a 70°C, respectivamente. El aumento de la cohesión fue además sorprendente ya que las temperaturas SAFT solo aumentaron ligeramente por encima del adhesivo comparativo HC3.

Los métodos de ensayo empleados en este ejemplo fueron los descritos anteriormente para poder de sujeción SAFT y PSA, anteriormente. La pegajosidad de bucle siguió la metodología PSTC-16 utilizando un comprobador de tracción MTS Criterion Universal modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). La adherencia de despegado a 180° siguió el método equivalente PSTC 101: "Adhesión de despegado de cinta sensible a la presión

Método de ensayo A: cintas de una sola capa, adherencia de despegado en un ángulo de 180° utilizando un comprobador de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). Se ensayaron tiras rectangulares con dimensiones de 25 mm × 250 mm (1" × 10") a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 5 mm/s (12 pulgadas/minuto).

5 Tabla 20: Rendimiento de los adhesivos sensibles a la presión de SBS que comprenden resinas termoplásticas modificadas y ejemplos comparativos

	HC3	HE5	HE4
RBSP Resina (°C)	121	121	135
HMA RBESP (°C)	100	95	100
Rendimiento de HMPSA			
SAFT (2,54 cm x 2,54 cm (1"x1"), 1000g) ($\sigma = 3$) (°C)	85	87	89
Pegajosidad de bucle sobre SS, carga promedio, ($\sigma = 1$) [N (lbf)]	8,9 (2)	26,7 (6)	0,44 (0,1)
despegado a 180° sobre SS, ($\sigma = 0,3$) [N/m (lbf/in)]	0,08 (0,7)	0,85 (7,5)	0,01 (0,1)
Sujeción a 70°C (2,54 cm x 2,54 cm (1"x1"), 1000g) ($\sigma = 21$) (min)	59	115	109

Ejemplo 10: Combinaciones binarias de SEBS de elastómero termoplástico no vulcanizado que contienen resinas termoplásticas modificadas

10 Las formulaciones de ensayo de elastómero termoplástico no vulcanizado se prepararon mezclando minuciosamente resinas termoplásticas modificadas preparadas (PMR, C9 H2) (20% en peso) y copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno Kraton™ G-1650, de Kraton Performance Polymers, (80% en peso) (Kraton Corporation, Houston, TX, EE. UU.). La formulación GE1 se preparó utilizando la resina Kristalex® 3085 modificada. Las formulaciones GE2, GE3 y GE4 se prepararon usando resinas Regalite® S7125 modificadas. GE5 se preparó utilizando la resina Regalrez® 1094 modificada. GE6 y GE8 se prepararon utilizando las resinas Regalrez® 1126 modificadas. A modo de comparación, se utilizaron las resinas termoplásticas no modificadas (PMR, C9 H2, PMR H2) Kristalex™ F-115, Regalite™ S7125, Regalrez™ 1094, Regalrez™ 1126, y Plastolyn™ R1140 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) para preparar de manera similar las formulaciones comparativas GC1, GC2, GC3, GC4 y GC5, respectivamente. También se preparó una referencia sin resina procesando el polímero puro en las mismas condiciones de tiempo y temperatura, GC0. Las tablas 21 y 22 proporcionan los resultados de los ensayos de formulación, que muestran el aumento sorprendente en la resistencia al desgarro, el módulo porcentual y la tracción, combinado con la disminución deseable en la deformación permanente por compresión para combinaciones binarias que comprenden resinas termoplásticas modificadas.

25 Los siguientes métodos de ensayo se utilizaron en este y los siguientes experimentos. Las formulaciones binarias se prepararon mezclando en un Brabender PL-2000 equipado con un cuenco mezclador Prep-Mixer™ y cuchillas rodantes (C.W. Brabender® Instruments, Inc., S. Hackensack, NJ, EE. UU.) a 220°C durante 15 minutos a 75 rpm. Todas las combinaciones se formaron en placas (5" × 5" × 1/8") y (4" × 4" × 1/4") mediante moldeo por compresión en una prensa Carver calentada a 180°C y aproximadamente ocho toneladas de presión durante cinco minutos. Se analizó el porcentaje de transmitancia de las placas con un instrumento Gardner Haze-Gard Plus n.º 4725 (BYK Additives and Instruments, Wesel, Alemania). A continuación, las películas se cortaron con troquel en artículos de ensayo para diversos ensayos físicos, incluida la resistencia al desgarro, la tracción y la deformación por compresión. El material restante se cortó en piezas del tamaño de granulos para medir el índice de fluidez.

35 Las muestras de tracción se cortaron con troquel y se ensayaron según ASTM D638 (Tipo V) y se ensayaron en un comprobador de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). Las muestras de desgarro se cortaron con troquel para cumplir con la norma ASTM D624 (troquel C).

La resistencia a la tracción, el módulo y el alargamiento a la rotura se midieron según la norma ASTM D412 usando un comprobador de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E a una velocidad de cruceta de 500 mm/min (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). La resistencia al desgarro se midió en las mismas condiciones siguiendo la norma ASTM D624. Se promediaron los resultados de seis ensayos.

40 El índice de flujo de fusión se midió en un instrumento modular de flujo de fusión Ceast a 230°C con un peso de 2 kg (Instron, Norwood, MA, EE. UU.). La desviación típica fue normalmente 0,1.

- 5 Para el ensayo de deformación por compresión, se utilizó ASTM D395-14. Los especímenes de ensayo se acondicionaron a la temperatura y humedad ambiente del laboratorio durante 24 horas y luego se cortaron en placas de 6 mm de espesor utilizando un cortador tipo punzón con un diámetro interno de 13 mm. Se cargaron tres muestras de cada placa en un dispositivo de compresión de placas con barras espaciadoras de 4,5 mm para una deflexión constante según el método de ensayo B. A continuación, se permitió que las muestras permanecieran en condiciones ambientales constantes de laboratorio o en un horno a 70°C durante 22 horas. Se tomaron medidas de espesor antes de la compresión y 30 minutos después de una fase de acondicionamiento en laboratorio después de retirarlas del dispositivo. Los resultados calculados se informan según la norma ASTM 395-14; la desviación típica fue normalmente del 1%.
- 10 El ensayo de dureza se realizó según ASTM D2240-05. Las muestras se midieron a partir de las mismas placas de 6 mm utilizadas para los ensayos de compresión, pero solo antes de que se cortaran las muestras de compresión. Se usó un durómetro Shore A "tipo B" junto con un banco de laboratorio muy denso como base para el ensayo. Las mediciones se recopilaron y registraron de conformidad con la norma ASTM D2240-05.
- 15 La combinación binaria GE1 exhibió una dureza Shore A más baja deseable que la muestra de control GC1, pero sorprendentemente GE1 también exhibió una disminución altamente deseable del 9% en la deformación permanente por compresión combinada con un aumento del 26% en la resistencia a la tracción y un aumento del 9% en el porcentaje de alargamiento. Las combinaciones binarias de TPE GE2, GE3 y GE4 exhibieron una disminución de hasta un 10% en la deformación por compresión en comparación con la muestra de control GC2, al tiempo que mantuvieron las propiedades de desgarro y tracción.
- 20 Tabla 21: Propiedades de la formulación binaria de SEBS de elastómero termoplástico no vulcanizado que contiene resinas termoplásticas modificadas

	GC1	GC2	GE1	GE2	GE3	GE4	GC0
RBSP Resina de ensayo (°)	115	121	107	121	135	141	n / A
Dureza-Shore A	83	81	80	79	81	80	68
Dureza-Shore D	24	22	24	21	22	21	15
MFR 230°C/2,16 kg (g/10 min)	2,3	1,4	2,0	1,3	0,9	1,2	< 1
Deformación por compresión a TA (%)	32	56	29	50	55	50	42
Deformación por compresión a 70°C (%)	92	87	93	87	890	84	84
%T	91	87	92	87	88	86	88
Resistencia al desgarro [N/m(lbf/in), ±20]	45,19 (400)	23,84 (211)	34,46 (305)	23,39 (207)	24,86 (220)	23,16 (205)	16,04 (142)
Módulo al 50% [MPa (psi), ± 20]	5,66 (821)	2,65 (385)	5,17 (750)	2,58 (374)	2,79 (405)	2,58 (374)	1,79 (259)
Módulo al 100% [MPa (psi), ± 20]	5,61 (814)	2,53 (367)	5,33 (773)	2,48 (360)	2,73 (397)	2,40 (348)	2,14 (311)
Módulo al 200% [MPa (psi), ± 20]	6,01 (872)	2,50 (362)	5,79 (840)	2,58 (374)	2,77 (402)	2,46 (357)	2,33 (338)
Módulo al 300% [MPa (psi), ± 20]	6,72 (975)	2,59 (376)	6,47 (938)	2,79 (404)	2,87 (416)	2,63 (382)	2,51 (364)
Resistencia a la tracción [MPa (psi) ± 300]	13,80 (2002)	16,55 (2400)	17,40 (2524)	14,77 (2142)	17,75 (2574)	15,50 (2248)	4,24 (615)
Alargamiento (% ± 260)	2921	4020	3196	4041	3705	3967	2195

5 Las formulaciones GE5, GE6 y GE8 que comprenden resinas termoplásticas modificadas exhibieron todas una deformación por compresión deseablemente reducida en comparación con los ejemplos comparativos que comprenden resinas termoplásticas no modificadas. Sorprendentemente, las resinas termoplásticas modificadas con RBSP de hasta 140°C reducen la dureza Shore A de la mezcla, mejoran el flujo de fusión, el porcentaje de transmisión, la deformación permanente por compresión, la resistencia al desgarro, la resistencia a la tracción y el porcentaje de alargamiento en comparación con los controles que comprenden resinas análogas convencionales sin modificar, como se muestra en la Tabla 22.

Tabla 22: Propiedades de las formulaciones binarias de SEBS de elastómero termoplástico no vulcanizado que comprenden resinas termoplásticas modificadas (hidrogenadas/parcialmente hidrogenadas/alifáticas)

	GC0	GC3	GC4	GC5	GE5	GE6	GE8
RBSP Resina (°C)	sin resina	94	122	140	112	132	138
Dureza-Shore A	68	65	64	69	63	65	64
Dureza-Shore D	15	16	15	17	16	16	15
MFR 230°C/2,16 kg (g/10 min)	< 1	2,1	1,8	1,0	1,7	1,5	1,1
Deformación por compresión a TA (%)	41,7	22,7	23,4	31,6	21,2	22,2	26,1
Deformación por compresión a 70°C (%)	83,9 ± 1,5	85,2 ± 3,0	82,6 ± 1,5	79,7 ± 1,4	80,9 ± 1,3	81,4 ± 0,7	78,0 ± 0,3
%T	88,3	89,5	91,3	90,3	90,9	91,2	89,8
Resistencia al desgarro [N/m (lbf/in), ±20]	16,04 (142)	22,82 (202)	22,48 (199)	29,04 (257)	23,27 (206)	25,20 (223)	24,63 (218)
Módulo al 50% [MPa (psi), ± 20%]	1,79 (259)	1,23 (178)	1,37 (198)	1,57 (227)	0,76 (110)	1,39 (201)	1,08 (156)
Módulo al 100% [MPa (psi), ± 20]	2,14 (311)	1,67 (242)	1,92 (279)	2,03 (294)	1,32 (191)	1,91 (277)	1,72 (249)
Módulo al 200% [MPa (psi), ± 20]	2,33 (338)	1,95 (283)	2,28 (331)	2,25 (326)	1,69 (245)	2,21 (320)	1,97 (285)
Módulo al 300% [MPa (psi), ± 20]	2,51 (364)	2,18 (316)	2,56 (371)	2,47 (358)	1,92 (278)	2,44 (354)	2,15 (312)
Resistencia a la tracción [MPa (psi) ± 300]	4,24 (615)	11,96 (1734)	13,18 (1912)	19,00 (2756)	15,08 (2187)	15,46 (2243)	15,08 (2187)
Alargamiento (% ± 260)	2195	4053	4006	4015	4236	4224	3787

Ejemplo 11: Combinación de SEBS binario de TPE no vulcanizado con migración reducida

Se pusieron piezas rectangulares (10,2 cm x 1,27 cm (4" x 0,5")) de GE6 y GC4 (muestras del Ejemplo 10) en una probeta de acero inoxidable, y se puso una pesa de latón de 4 kg de 15,24 cm (6 pulgadas) de diámetro encima de las muestras. El conjunto se puso en un horno a 135°C durante 30 minutos. El peso de latón se retiró mientras estaba caliente y la superficie fue examinada visualmente por dos operarios en busca de evidencia de migración de componentes de la combinación binaria de TPE a la superficie de latón. La muestra comparativa GC4 dejó una imagen

de residuos en la pesa de latón que cubría el 75 por ciento de un área dos veces el tamaño real de la muestra, o aproximadamente el 150 por ciento del área de la muestra (sorprendentemente, la muestra GE6 tenía una imagen de residuos que cubría solo aproximadamente el 20 por ciento del tamaño de la muestra, que es aproximadamente un 86% menos de área con residuos que la combinación binaria de TPE comparativa. La Tabla 23 muestra que el porcentaje del área de la muestra original que tiene residuos visibles en la superficie de latón está correlacionado con los valores de VOC y FOG de VDA 278, particularmente los valores de FOG. Esto indica que VDA 278 es un buen predictor no solo del rendimiento reducido de VOC y FOG de las composiciones adhesivas que comprenden resinas termoplásticas modificadas con contenido de oligómero reducido, sino también de la capacidad de estas resinas modificadas para producir composiciones con propiedades notables similares a las observadas en las propias resinas.

Tabla 23: Área con residuos visibles: Migración de una combinación binaria de SEBS de elastómero termoplástico no vulcanizado envejecido térmicamente que contiene resina termoplástica hidrogenada/alifática modificada

	GC4 Regalrez™ 1126	GE6 Regalrez™ 1126 modificada
RBSP Resina (°C)	122	132
Residuo después del envejecimiento a 135°C, porcentaje del área de muestra original (%)	150	20
VOC de resina, VDA 278 (µg/g como equivalentes de tolueno)	194*	68*
FOG de resina, VDA 278 (µg/g como equivalentes de nC16)	794*	155*
* definido como en el caso anterior		

Ejemplo 12: Formulación binaria de SEEPS de elastómero termoplástico no vulcanizado que contiene resinas termoplásticas modificadas

Se preparó resina termoplástica modificada (C9 hidrogenada) y se combinó a 177°C con Kuraray Septon™ 4033 en una proporción de 20% en peso de resina y 80% en peso de polímero para preparar las combinaciones binarias de TPE SE9 y SE10. Se usó una resina termoplástica análoga Plastolyn™ R1140 no modificada para preparar de manera similar la mezcla comparativa SC6. Estas mezclas se prepararon y ensayaron como se describe en el ejemplo anterior.

El compuesto SE9 que comprende resina termoplástica modificada disminuyó favorablemente Shore A, Shore D y el módulo porcentual del compuesto. Inesperadamente, SE9 disminuyó la deformación por compresión por debajo de SC0 y SC6 y aumentó la resistencia al desgarro por encima de los valores de SC0 y SC6, como se muestra en la Tabla 24.

Tabla 24: Propiedades de la formulación binaria de SEEPS de elastómero termoplástico no vulcanizado que contiene resinas termoplásticas modificadas

	SC0	SC6 Plastolyn™ R1140	SE9 Regalite™ R1100 modificada
RBSP Resina (°C)	n / A	140	140
Resistencia al desgarro [N/m (lbf/in), ± 20]	20,56 (182)	24,29 (215)	28,25 (250)
Módulo al 50%, [MPa (psi), ± 20]	2,67 (387)	2,45 (356)	1,55 (225)
Módulo al 100%, [MPa (psi), ± 20]	2,60 (377)	2,39 (347)	1,94 (282)
Módulo al 200%, [MPa (psi), ± 20]	2,57 (373)	2,45 (355)	2,07 (300)
Módulo al 300%, [MPa (psi), ± 20]	2,74 (397)	2,65 (384)	2,21 (321)

	SC0	SC6 Plastolyn™ R1140	SE9 Regalite™ R1100 modificada
Resistencia a la tracción [MPa (psi) ± 300]	23,70 (3438)	24,45 (3546)	21,99 (3190)
Alargamiento (% ± 260)	4095	3971	3782
Módulo de Young [MPa (ksi)]	13,79 (2,0)	13,79 (2,0)	6,21 (0,9)
Dureza-Shore A	76	75	70
Dureza-Shore D	20	20	18
%T	91	90	91
MFR-230°C/2,16 kg (g/10 min)	0,5	1,5	1,8
Deformación por compresión a TA (%)	34	31	24
Deformación por compresión a 70°C (%)	86	82	81

Ejemplo 13: Formulación de SEBS removible con residuos reducidos que incluye VOC 278 VOC y FOG

Se preparó una resina termoplástica modificada (PMR, hidrogenada) y se combinó en las proporciones establecidas en la Tabla 25 para preparar la formulación de fusión en caliente RE1 y una resina termoplástica no modificada análoga Regalrez™ 1094 (PMR hidrogenada) para preparar la formulación comparativa RC 1 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.). Las combinaciones se mezclaron en un recipiente pequeño Brabender con cuchillas giratorias a 150°C, como se ha descrito anteriormente. Las mezclas se revistieron sobre películas de Mylar de 50 µm (2 milésimas de pulgada) con un equipo de revestimiento de cuchilla termofusible a 160°C con pesos de revestimiento de 22-24 g/m². Luego, estas cintas revestidas se aplicaron a muestras de acero inoxidable a temperatura ambiente y se ensayó la adherencia de despegado a 180° después de 10 minutos, como se ha descrito anteriormente siguiendo el método PSTC 101. Las composiciones revestidas sobre Mylar se ensayaron según VDA 278 para determinar el rendimiento de VOC y FOG.

Ambas combinaciones exhibieron una resistencia al despegado a 180° equivalente. Sin embargo, sorprendentemente, la mezcla que comprende resina termoplástica modificada no dejó residuos en la probeta de acero inoxidable (SS) a la que se había aplicado, a pesar de contener aceite mineral. Esta formulación removible es inesperadamente adecuada para su uso en aplicaciones tales como capas adhesivas para películas protectoras empleadas en una amplia gama de superficies, así como usos finales destinados a proteger objetos de daños mecánicos (arañazos) o químicos (por ejemplo, de disolventes) durante el transporte, almacenamiento y procesamiento. Sorprendentemente, el rendimiento VDA 278 mejorado de la resina termoplástica modificada dio como resultado una mejora significativa y desproporcionada en el rendimiento de la composición RE1. Aunque la composición es solo 50% en peso de resina termoplástica, la composición RE1 que comprende la resina termoplástica modificada tuvo una reducción del 82% en el valor de VOC VDA 278 y una reducción del 68% en el valor de FOG, en comparación con la composición que comprende la resina no modificada. Este resultado fue sorprendente ya que la composición contenía 11,5% en peso de aceite y, además, la composición no estaba reticulada para reducir los volátiles.

Tabla 25: Formulaciones de fusión en caliente que comprenden resinas PMR hidrogenadas termoplásticas modificadas

Ejemplo	RC1	RE1
Resina de ensayo	Regalrez™ 1094	Regalrez™ 1094 modificada
Kraton™ G1652 (phr)	50	50
Kraton™ G1726 (phr)	50	50

Ejemplo	RC1	RE1
Resina (phr)	130	0
Resina (phr)	0	130
Aceite Kaydol (phr)	30	30
Rendimiento de la formulación		
Despegado a 180° sobre SS [N/cm (lbf/in)]	1,47 ± 0,68 (0,13 ± 0,06)	1,13 ± 0,23 (0,10 ± 0,02)
Apariencia del SS en el área de aplicación	Residuos visibles	Sin residuos
Combinación sobre Mylar VDA 278 VOC (µg/g como equivalentes de tolueno)	4285*	778*
Combinación sobre Mylar VDA 278 FOG (µg/g como equivalentes de nC16)	7700*	2453*
* definido como en el caso anterior		

Ejemplo 14: Compuestos de película de polipropileno que contienen resinas modificadas

Se preparó una resina termoplástica modificada (C9 H₂) y se combinó (10% en peso) con homopolímero de polipropileno Moplen HP400H (10% en peso) (LyondellBassell Industries, N.V., Rotterdam, Países Bajos). Todas los ensayos de compuestos de resina de polipropileno, extrusión de película colada y termosellado se realizaron en el Instituto Fraunhofer IVV en Freising, Alemania, como se describe a continuación.

Las películas se extruyeron usando la extrusora principal de una Collin Teach-Line E30Px30L/D, Dr. Collin, Ebersberg, Alemania, equipada con un solo husillo con LID 30, 30 mm de diámetro de husillo. El ancho del troquel fue de 300 mm, lo que dio como resultado un ancho de película final máximo de 250 mm. A los componentes de extrusión se les unió un elemento de refrigeración/calefacción, rodillo enfriador/calandria con un borde y una bobinadora. El perfil de temperatura de la extrusora en °C fue 30 (zona de alimentación)-170-220-240-250-260 (zona 1 a 5)-260 (adaptador y troquel) y la velocidad del husillo 50 rpm. La velocidad de bobinado fue de 3,7-3,9 m/min, y el espesor nominal de la película fue de 70 micrómetros determinado en línea por medio de un sensor capacitivo.

La capacidad de termosellado de las películas se determinó usando una máquina de termosellado modelo HSG-C fabricada por Brugger Feinmechanik GmbH, Munich, Alemania. Las condiciones de sellado fueron 0,5 segundos de tiempo de contacto, 5 bares de presión, ambas mordazas calentadas, mordazas de sellado lisas y sin perfil. La resistencia de la costura de sellado se midió según DIN 55529, 10 repeticiones, usando una máquina de ensayo Schenck-Trebel RM50 (Schenck-Trebel Corporation, Deer Park, NY, EE. UU.).

La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) se midió según ASTM F1249 a 38°C/90% de HR usando un Mocon PERMATRAN™-W 31/3 (MOCON Inc., Minneapolis, MN, EE. UU.). Los valores informados se corrigieron a un espesor de 70 µm.

Los coeficientes de fricción se midieron a 23°C, 50% de HR usando un trineo, según ASTM D1894, trineo ensayado, en un sistema de ensayo electromecánico MTS Insight™ 2 EL, usando el software de ensayo TestWorks™ 4 (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). Las propiedades de tracción se midieron a 5,08 cm/min (2 pulgadas/min) siguiendo la norma ASTM D882 en un MTS Insight™ 2 EL con una longitud de calibre de 5,08 cm (2 pulgadas) y un tamaño de muestra de 15,24 cm x 1,27 cm (6" x 0,5"). La turbidez y la transmisión se midieron en un instrumento Gardner Haze-Gard Plus (BYK Additives and Instruments, Wesel, Alemania) según la norma ASTM D1003, método A.

Las formulaciones compuestas con resina termoplástica tenían una presión de fusión significativamente más baja que el polímero puro, observándose una reducción de presión adicional para la resina termoplástica modificada. Esto concuerda con la MFR de FFE1 sorprendentemente un 6% más alta que la MFR de FFC2 y con la resina convencional. La presión de troquel más baja y el índice de flujo de fusión más alta brindan un procesamiento de fusión mejorado, reducen la energía necesaria para orientar una película y, por lo general, reducen las roturas de línea y el

reprocesamiento.

Como se muestra en la Tabla 26, la resina termoplástica modificada sorprendentemente también redujo la turbidez de la película FFE1 en aproximadamente un 30% en comparación con la película FFC2 y en aproximadamente un 77% en comparación con la película FFC1 no modificada.

- 5 El coeficiente de fricción estático entre la película FFE1 y un trineo ASTM D1894 fue aproximadamente un 4% más bajo que el COF estático para la película FFC2. Sorprendentemente, la tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de la película FFE1 fue aproximadamente un 18% más baja que la película de control FFC2 con resina convencional, lo que hace que el uso de esta resina inventiva sea ventajoso para evitar que proporcione propiedades de barrera contra la humedad combinadas con propiedades de flujo mejoradas.
- 10 La fuerza de sellado de una película también es un parámetro importante. La fuerza Máxima es la fuerza necesaria para iniciar la separación de las capas o el desgarro de la película, y la Fuerza Media es la fuerza necesaria para separar el sellado. FFE1 inesperadamente tenía una fuerza de sellado máxima y una fuerza de sellado media superiores en más del 50%. Si se aumenta el contenido de resinas termoplásticas modificadas de la invención en la película, entonces aumentará la fuerza de sellado de la película compuesta y probablemente la resistencia de laminación a otro sustrato o película. Inesperadamente, se observó que las películas con resina termoplástica modificada de 20 phr y 30 phr tienen una pegajosidad notable cuando se manipulan, lo que permite la laminación en frío de múltiples capas o la aplicación de películas sin el uso de un revestimiento adhesivo. Un experto en la materia usaría dicho compuesto con mayor contenido de resina modificada solo o con una o más composiciones poliméricas adicionales para formar películas de barrera funcionales, películas protectoras y similares con un rendimiento mejorado.
- 15
- 20

Tabla 26: Propiedades de los compuestos de película de polipropileno que comprenden resinas termoplásticas modificadas

	FFC1	FFC2	FFE1
Resina de ensayo	ninguna	Plastolyn™ R1140	Regalite™ R1100 modificada
RBSP Resina (°C)	n / A	138	140
Procesamiento de película colada			
Espesor (mm)	0,07	0,07	0,07
Temperatura de fusión (°C)	263	263	264
Presión de fusión (bar)	147	115	111
Resultados de la aplicación de película colada			
Temperatura inicial de sellado (°C)	143	137	≤ 140
Temperatura máxima de sellado (contracción) (°C)	147	143	143
Fuerza de sellado a 143°C - fuerza máxima (N/15 mm)	4 ± 2	13±4	18 ± 3
Fuerza de sellado a 143°C - fuerza media (N/15 mm)	2,6 ± 0,9	9 ± 2	14 ± 4
MFR 230C/2,16 kg (g/10min)	1,77 ± 0,07	2,52 ± 0,01	2,68 ± 0,08
Transparencia (%)	94,2 ± 0,5	93,9 ± 0,1	94,3 ± 0,1
Turbidez (%)	7,5 ± 0,9	2,4 ± 0,2	1,7 ± 0,4

WVTR a 38°C/90% HR (g/(m ² /día))	3,63 ± 0,04	4,24 ± 0,19	3,45 ± 0,14
COF (23C, 50% HR), trineo - estático	0,32 ± 0,05	0,397 ± 0,009	0,38 ± 0,03
COF (23C, 50% HR), trineo - dinámico	0,27 ± 0,01	0,31 ± 0,02	0,316 ± 0,008
Resistencia a la tracción, DT (MPa)	17 ± 1	26 ± 1	24 ± 1
Resistencia a la tracción, DM (MPa)	22 ± 2	28 ± 1	28 ± 1
Alargamiento, DT (%)	4,2 ± 0,1	2,6 ± 0,4	2,3 ± 0,3
Alargamiento, DM (%)	7,8 ± 0,3	3,8 ± 0,1	3,6 ± 0,2
Tracción a la rotura, DT (MPa)	40 ± 6	27 ± 4	24 ± 1
Tracción a la rotura, DM (MPa)	61 ± 12	49 ± 8	55 ± 7
Alargamiento a la rotura, DT (%)	831 ± 87	400 ± 364	2,4 ± 0,3
Alargamiento a la rotura, DM (%)	796 ± 112	749 ± 78	799 ± 35
Módulo de Young, DT (MPa)	833 ± 62	1482 ± 154	1365 ± 58
Módulo de Young, DM (MPa)	963 ± 53	1284 ± 74	1283 ± 73

Ejemplo 15: Reducción de fracciones de hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) e hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH) en resinas termoplásticas modificadas

5 Se prepararon resinas termoplásticas modificadas (C9 H₂) y se ensayó el contenido de hidrocarburos de bajo peso molecular ($\leq$ C₃₅) empleando metodologías según Grob et al. (Grob et al., J. of Chromatography A, 1255:56, 2012). Las resinas termoplásticas comerciales no modificadas Regalite™ S5090, Regalite™ S5100 y Regalite™ R1100 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) también se ensayaron para comparar.

10 Se equipó un sistema Brechbuehler AG LC-GC-FID (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, EE. UU.) con una columna Allure Silica, fase normal, 5 μ m, 250 m $\times$ 2,1 mm (Restek Corporation, Bellefonte, PA, EE. UU.). El caudal fue de 0,3 ml/min con un caudal de retrolavado de 0,5 ml/min. La disolución convencional interna se preparó en tolueno y consistió en 300 mg/l de cada uno de: n-undecano, ciclohexilciclohexano, pentilbenceno, 1-metilnaftaleno, 2-metilnaftaleno, tri-terc-butil-benceno, 150 mg/l de n-tridecano y 600 mg/l cada uno de colestano y perileno. Los componentes convencionales fueron suministrados por Restek. Todos los disolventes utilizados para el análisis eran de calidad analítica suministrados por Merck & Co., Kenilworth, NJ, EE. UU. El extracto de muestra se preparó

15 disolviendo 30 mg de muestra en 20 ml de n-hexano y luego se añadieron 40 microlitros de disolución convencional interna. Se inyectaron aproximadamente de 10 μ l a 90 μ l del extracto de muestra en la HPLC. El programa de disolventes en gradiente fue el siguiente: Eluyente A (n-hexano) - 100% 0,0-0,5 min, 60% 0,6-6 min, 100% 15-30 min y Eluyente B (diclorometano) - 40% 0,6-6 min, 100% 6-15 min. La CL de fase normal se utilizó para la separación de hidrocarburos saturados (fracción MOSH) y aromáticos (fracción MOAH). Los componentes polares permanecieron

20 en la columna de HPLC y se eluyeron en los desechos durante el retrolavado de la columna. No se produjo ninguna interferencia con MOSH y MOAH. La fracción de interés se transfirió (en línea) a GC-FID. El cromatógrafo de gases estaba equipado con una columna Restek Rxi-1HT de 15 m $\times$ 0,25 mm de DI (Restek Corporation, Bellefonte, PA, EE. UU.) y una precolumna sin revestimiento de 7 m $\times$ 0,53 mm de DI (Supelco Brand, Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.).

25 Los hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) y los hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH) son contaminantes alimentarios que se originan en las tintas de impresión que pueden entrar en la cadena de reciclaje a través de periódicos o cajas impresas. MOSH/MOAH pueden migrar a través de la fase gaseosa a los alimentos secos ($\leq$ C₂₄) o migrar a través del contacto húmedo a los alimentos grasos ($\leq$ C₃₅). MOSH en el intervalo de C₁₆ a C₃₅ puede acumularse en el tejido humano y causar efectos nocivos para la salud. La presencia de MOAH

30 es una preocupación potencial ya que está asociado con propiedades cancerígenas y mutagénicas. (Autoridad Europea de Seguridad Alimentaria, Opinión científica sobre los hidrocarburos de aceite mineral en los alimentos, EFSA Journal, 10(6):2704, 2012). Los oligómeros de las resinas termoplásticas pueden parecer contaminantes de

MOSH/MOAH y dar como resultado falsos positivos en los ensayos de MOSH/MOAH y, por lo tanto, es deseable la reducción de las fracciones aparentes de MOSH/MOAH en ciertos usos finales y realizaciones relacionadas.

Los resultados de la Tabla 27 muestran que las resinas termoplásticas modificadas exhiben una sorprendente disminución de 94 a 98% en la fracción C16-C20 de MOSH, una disminución de 86 a 96% en la fracción C20-C24 de MOSH, una disminución de 4 a 65% en la fracción C24-C35 de MOSH, hasta una disminución del 96% en la fracción $\leq$ C24 de MOAH, y una disminución del 9 al 75% en la fracción C24-C35 de MOAH, en comparación con resinas no modificadas análogas actualmente disponibles comercialmente. Esto hace que las resinas termoplásticas modificadas descritas con fracciones MOSH/MOAH reducidas sean especialmente ventajosas para composiciones y artículos que comprenden las resinas modificadas descritas que están en contacto con seres humanos o animales y productos alimenticios, o muy cerca de ellos, así como otras aplicaciones similares

Tabla 27: Rendimiento MOSH/MOAH de resinas termoplásticas modificadas y no modificadas

Resina ensayada	Regalite™ R1100	Regalite™ R1100 modificada	Regalite™ R1100 modificada	Regalite™ S5100	Regalite™ S5090 modificada	Regalite™ S5100 modificada
Tipo de resina	C9 H2	C9 H2	C9 H2	C9 H2	C9 H2	C9 H2
RBSP Resina (°C)	102	140	138	100	116	120
Fracción MOSH: C16-C20 (g/kg)	45.3	1.8	2.8	34.2	0.4	1.9
Fracción MOSH: C20-C24 (g/kg)	11.2	0.9	0.6	8.3	0.3	1.1
Fracción MOSH: C24-C35 (g/kg)	166.6	58.4	65.3	99.0	41	94.5
Fracción MOAH: $\leq$ C24 g/kg)	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.2	5.6	≤ 0.2	≤ 0.2
Fracción MOAH: C24-C35 (g/kg)	5.7	1.8	1.4	59.1	53.8	44.4

Ejemplo 16: Composición de caucho que contiene resinas modificadas

Se preparó una resina termoplástica modificada (PMR) y se añadió a una mezcla de caucho en cantidades de 20 phr y 40 phr para preparar las mezclas de caucho E1 y E2, respectivamente, como se muestra en la Tabla 28, a continuación. Se prepararon muestras adicionales de resina termoplástica no modificada y se añadieron a una mezcla de caucho en cantidades de 0 phr, 20 phr y 40 phr para preparar las mezclas de caucho W1, W2 y W3 y W4, W5 y W6, W7 respectivamente, como también se muestra en la Tabla 27, a continuación, donde "6PPD" significa antioxidante N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina, "TESPD" significa el disulfuro del agente de acoplamiento de silano 3,3'-bis (triethoxysililpropil)tetrasulfuro, "DPG" significa el acelerante difenil guanidina, y "CBS" es el acelerante N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida. Se eligieron F100 y F-115 como resinas comparables en Tg con la resina termoplástica modificada.

Tabla 28: Mezclas de referencia W1 a W7 y composiciones inventivas E1 y E2

	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	E1	E2
SSBR	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sílice	60	60	60	60	60	60	60	60	60

ES 2 952 658 T3

	W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	E1	E2
Kristalex® F-85	0	20	40	0	0	0	0	0	0
Kristalex® F100	0	0	0	20	40	0	0	0	0
Kristalex® F-115	0	0	0	0	0	20	40	0	0
Resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada	0	0	0	0	0	0	0	20	40
6PPD	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Cera de ozono	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
TESPD	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
DPG	1	1	1	1	1	1	1	1	1
CBS	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Azufre	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Parámetros físicos									
Dureza Shore A TA	70,1	60,9	52,6	62,0	52,6	62	54,4	61,7	53,7
Dureza Shore A 70°C	68,2	59,2	50,4	60,5	50,5	60,2	52,2	60,3	51,2
M300 (MPa)	5,6	7,7	5,2	8,0	5,2	8	5,9	8,0	5,4
Resistencia a la tracción (MPa)	10,9	10,1	10,4	10,6	12,8	11,1	11,4	11,5	12,1
Alargamiento a la rotura (%)	318	388	517	396	589	411	537	415	552
Tan δ a 0° C	0,173	0,265	0,468	0,288	0,527	0,301	0,493	0,285	0,544
Tan δ (máx.) a 55°C	0,124	0,122	0,129	0,131	0,141	0,152	0,169	0,126	0,130
Temp. a Tan δ (máx.) (°C)	-42	-30	-20	-30	-20	-30	-20	-29	-18
Desplazamiento de Tg (°C)	n / A	12	22	12	22	12	22	13	24
Abrasión (mm³)	94	118	113	88	114	95	134	102	120

La producción de la mezcla se realizó en condiciones convencionales en tres fases en un mezclador tangencial de laboratorio. Se produjeron piezas de ensayo a partir de todas las mezclas mediante vulcanización óptima bajo presión a 160°C, y estas piezas de ensayo se usaron para determinar las propiedades típicas del material para la industria del caucho. Se usaron los siguientes métodos de ensayo para ensayar las piezas de ensayo descritas anteriormente:

dureza Shore A (unidad Shore A, abreviado ShA) a temperatura ambiente (TA) según DIN 53 505;

Elasticidad de rebote (abreviado como rebote) a temperatura ambiente (TA) y 70°C según DIN 53 512;

Valores de tracción al 50, 100 y 300% de alargamiento (módulo 50, módulo 100 o módulo 300) a temperatura ambiente (TA) según DIN 53 504;

Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504;

Desgaste a temperatura ambiente según DIN53 516 o DIN/ISO 4649; y

- 5 Temperatura de transición vítrea T_g de la mezcla de caucho a partir del factor de pérdida $\tan \delta$ (tangente delta) mediante medición mecánica dinámica según DIN 53 513 (barrido de temperatura).

10 La determinación del peso molecular (promedio ponderal M_w y promedio numérico M_n) de los polímeros se realiza mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 40°C, calibrado con poliestireno convencional EasiCal PS-1 (Agilent, Santa Clara, CA, EE. UU.); cromatografía de exclusión por tamaño (SEC).

El factor de pérdida "tan delta" ($\tan \delta$) se determinó en una medición de barrido de temperatura dinámica-mecánica según DIN 53513.

15 Los ensayos de rendimiento de los neumáticos se realizaron en neumáticos de tamaño 205/55 R16 con las respectivas mezclas de compuestos de la banda de rodadura indicadas en la Tabla 29. Las mediciones de la resistencia a la rodadura se realizaron según ISO 28580. El frenado en mojado se midió como frenado ABS sobre asfalto mojado con un alto y bajo valor μ a una velocidad inicial de 80 km/h. El frenado en seco se midió como frenado ABS sobre asfalto seco con un alto valor μ a una velocidad inicial de 100 km/h. Para el rendimiento sobre nieve, la tracción sobre nieve para la aceleración se midió en una pista de ensayo de nieve. El comportamiento frente al desgaste se evaluó mediante la pérdida de masa de los respectivos neumáticos después de 8800 km de conducción en carretera a una temperatura media de 15°C. Las mezclas de caucho C1, C2 y E3 contenían resinas termoplásticas modificadas o no modificadas a 30 phr como se muestra en la Tabla 29 (todos los valores están en phr).

Tabla 29: Mezclas de compuestos para ensayos de rendimiento de neumáticos

	C1	C2	E3
Caucho natural	15	15	15
Caucho sintético ^a	85	85	85
Carga ^b	128	128	128
Kristalex [®] F-85	30	0	0
Kristalex [®] F-115	0	30	0
Resina termoplástica Kristalex [®] F-85 modificada	0	0	30
Suavizantes	25	25	25
Aditivos	14	14	14
Silano ^c	12	12	12
Productos químicos de vulcanización	5	5	5
a: SSBR y BR b: CB y sílice c: NXT (Momentive Performance Materials, Waterford, NY, EE. UU.)			

25 Todos los valores se midieron en comparación con la mezcla de referencia. Los valores de referencia se normalizaron al 100%. Los valores que parecen ser inferiores al 100% representan un empeoramiento del rendimiento, mientras que los valores que parecen ser superiores al 100% caracterizan una mejora del rendimiento.

Los datos de rendimiento de los neumáticos se proporcionan en la Tabla 30, a continuación.

Tabla 30: Resultados del rendimiento de los neumáticos

	C1	C2	E3
RR	100	94	101
Húmedo	100	103	102
Seco	100	101	100
Nieve	100	96	100
Desgaste	100	92	100

Estos datos también se pueden visualizar haciendo referencia a la Figura 7, que muestra un diagrama de araña de los resultados de rendimiento de los neumáticos de Kristalex® F-85 (C1), Kristalex® F-115 (C2) y la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada (E3).

Como puede verse por los datos anteriores, la eliminación selectiva del contenido de oligómero de bajo peso molecular y baja Tg de la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada crea una Tg más alta; sin embargo, dado que la fracción de alto peso molecular no ha aumentado, la compatibilidad de la resina termoplástica con el elastómero no se ve comprometida. Esto brinda un mejor equilibrio entre el agarre en mojado y la resistencia a la rodadura en las aplicaciones de la banda de rodadura de los neumáticos según los predictores viscoelásticos tradicionales de estas propiedades, como se muestra en los resultados de los ensayos de neumáticos de la Muestra 3, es decir, la comparación de Kristalex® F-85 sin modificar (muestra C1) con Kristalex® F-85 modificada (muestra E3), RR y mojado. Además, el uso de resinas termoplásticas con bajo contenido de oligómeros en estas aplicaciones da como resultado una viscosidad del compuesto, un comportamiento de vulcanización y propiedades físicas similares en comparación con las resinas termoplásticas típicas. Por lo tanto, no hay un impacto negativo aparente de la resina termoplástica modificada sobre estas propiedades.

Además, la comparación de la resina termoplástica Kristalex® F-85 modificada que posee una Tg elevada (muestra E3) en comparación con la resina termoplástica Kristalex® F-85 sin modificar, con una resina termoplástica que tiene una Tg similar, tal como en Kristalex® F-115 sin modificar (muestra C2), muestra que el aumento de la Tg de las resinas termoplásticas mediante la incorporación de la resina termoplástica modificada en la banda de rodadura del neumático produce un rendimiento superior en nieve y propiedades de desgaste y una mejora aparente en el conflicto de frenado RR-mojado, como lo muestran los resultados en Tabla 30.

REIVINDICACIONES

1. Una composición no vulcanizada, que comprende:

un polímero y

una resina termoplástica modificada preparada por polimerización de uno o más monómeros,

5 en donde la resina termoplástica modificada comprende menos del 55% en peso de oligómeros por cromatografía de permeación en gel (GPC), o menos del 38% en peso por análisis termogravimétrico de alta resolución,

10 en donde los oligómeros consisten en dímeros, trímeros, tetrámeros, pentámeros, o una mezcla de los mismos, de uno o más monómeros; y en donde el peso molecular promedio $\bar{z}$, $\bar{M}_z$, de la resina termoplástica modificada es inferior a 9.000 g/mol; y en donde la resina termoplástica modificada tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de entre -50°C y 160°C; y en donde el valor $\bar{M}_n$ del peso molecular promedio numérico de la resina termoplástica modificada es inferior a 1000 g/mol,

15 en donde la resina termoplástica modificada se obtiene por modificación de resina termoplástica de monómero puro (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), resina termoplástica de dicitropentadieno (DCPD), resina termoplástica de monómero puro (PMR) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de dicitropentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC) modificada, o una mezcla de las mismas, y

20 en donde el porcentaje de oligómero se determina por GPC, y en donde cuando:

(a) la resina termoplástica modificada es una resina PMR, entonces el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es superior o igual a 0,14 K/(g/mol), la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior o igual a 0,025, y la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior o igual a 0,19;

25 (b) la resina termoplástica modificada es una resina C5, entonces la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,03, y/o la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,17;

(c) la resina termoplástica modificada es una resina C5/C9, entonces la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,03, y/o la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,17;

30 (d) la resina termoplástica modificada es una resina C9, entonces el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es superior a 0,09 K/(g/mol), la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,05, y la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,25;

35 (e) la resina termoplástica modificada es una resina DCPD hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es superior a 0,25 K/(g/mol), y en donde: la fracción de oligómero tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,16, y/o la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,55;

40 (f) la resina termoplástica modificada es una resina C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada y una resina C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,15, y/o la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,45;

(g) la resina termoplástica modificada es una resina C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es superior o igual a 0,19 K/(g/mol), entonces la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior o igual a 0,1, y la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,34; o

45 (h) la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es superior o igual a 0,30 K/(g/mol), la fracción de oligómero de peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,1, y/o la fracción de oligómero de peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,45, o

50 el valor de $T_g/\bar{M}_z$ es inferior a 0,30 K/(g/mol), la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 300 g/mol es inferior a 0,1, y/o la fracción de oligómero que tiene un peso molecular inferior a 600 g/mol es inferior a 0,30.

2. La composición no vulcanizada de la reivindicación 1, en donde el polímero es uno o más de caucho natural, poliisopreno sintético, poliisopreno natural, copolímero de estireno-butadieno, estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), caucho de butadieno (BR), caucho de halobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, caucho de nitrilo, cauchos líquidos, copolímero de polinorborneno, copolímero de isopreno-isobutileno, caucho de etileno-propilendieno, caucho de cloropreno, caucho de acrilato, caucho de flúor, caucho de silicona, caucho de polisulfuro, caucho de epiclorhidrina, terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado, copolímero de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno hidrogenado, caucho de butadieno acrilonitrilo, un terpolímero formado a partir de monómeros de etileno, monómeros de propileno y/o monómero de etileno propileno dieno (EPDM), copolímeros de bloques basados en isopreno, copolímeros de bloques basados en butadieno, copolímeros de bloques estirénicos, copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS), copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de estireno aleatorio, copolímeros de bloques de estireno hidrogenado, copolímeros de estireno butadieno, poliisobutileno, polímeros de acetato de etilenvinilo (EVA), poliolefinas, poliolefinas amorfas, poliolefinas semicristalinas, alfa-poliolefinas, poliolefinas preparadas para reactor, acrilatos, polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno, elastómeros de poliolefina termoplástica fabricados en reactor, copolímero de bloques de olefina, copolímero de bloques de copoliéster, copolímero de bloques de poliuretano, copolímero de bloques de poliamida, poliolefinas termoplásticas, vulcanizados de termoplástico, copolímero de acetato de etilenvinilo, copolímero de etileno n-butilacrilato, copolímero de etileno metil acrilato, neopreno, acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, polipropileno atáctico, polietileno, incluido el polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno, polímeros de etileno-buteno, polímeros de etileno octeno, polímeros de propileno-buteno, polímeros de propileno-octeno, polímeros de polipropileno catalizados por metaloceno, polímeros de polietileno catalizados por metaloceno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros producidos a partir de propileno, etileno, monómeros de alfa-olefina C₄-C₁₀, polímeros de polipropileno, poliolefinas maleadas, copolímeros de poliéster, polímeros de copoliéster, copolímero de ácido acrílico de etileno y/o acetato de polivinilo; y/o

en donde el polímero comprende opcionalmente una modificación y/o funcionalización seleccionada de uno o más de los grupos hidroxilo, etoxi, epoxi, siloxano, amina, aminosiloxano, carboxi, ftalocianina y silano-sulfuro, en los extremos de la cadena del polímero o en posiciones colgantes dentro del polímero.

3. La composición no vulcanizada de la reivindicación 1, en donde:

la resina termoplástica modificada tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) entre 0°C y 140°C, o entre 20°C y 120°C; y/o

el peso molecular promedio numérico (Mn) de la resina termoplástica modificada es inferior o igual a 1000 g/mol, 500 g/mol o 250 g/mol, y/o en donde el peso molecular promedio z (Mz) es inferior que o igual a 9.000 g/mol, 8000 g/mol o 6000 g/mol.

4. La composición no vulcanizada de la reivindicación 1, en donde:

la temperatura de transición vítrea (Tg) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una mezcla al 50:50 % en peso de la resina termoplástica modificada y el al menos un polímero está al menos 1°C más cerca de una Tg de Fox pronosticada en comparación con la Tg de una resina convencional no modificada de un tipo idéntico que tenga un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada y determinada en condiciones de ensayo idénticas;

los valores de VOC y/o FOG de la composición medidos según VDA 278, o los valores de hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) y/o hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH), son inferiores a los valores de VOC, FOG, MOSH y/o MOAH exhibidos por una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada; y/o

la composición exhibe menos tinción superficial de áreas cercanas o en contacto con la composición en comparación con una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada.

5. La composición no vulcanizada de la reivindicación 1, en donde la resina termoplástica modificada está presente en una cantidad de 5 a 400 phr, de 5 a 120 phr, de 5 a 100 phr, de 5 a 40 phr, de 5 a 30 phr, o de 5 a 10 phr.

6. La composición no vulcanizada de la reivindicación 1, que comprende además al menos uno de sílice, negro de carbono, un agente de acoplamiento de silano, un aceite de procesamiento, un compuesto de zinc, una cera, un agente de vulcanización, un retardante de vulcanización, un acelerador de vulcanización y/o un antioxidante.

7. Un artículo que comprende la composición no vulcanizada de la reivindicación 1, en donde el artículo es un adhesivo, un laminado, una cinta, un revestimiento termosellado, una tapa termosellada, un artículo higiénico desechable, una

masilla, un mástique, un vidrio aislante (IG), cubierta de puente, una membrana impermeable, un compuesto impermeabilizante, un contrapiso, un compuesto de inundación/carga de cables, un compuesto moldeado de lámina de baja contracción, un compuesto moldeado en masa, un compuesto sobremoldeado, un compuesto de poliéster, un compuesto de vidrio, un plástico reforzado con fibra de vidrio, un agente de acoplamiento para materiales compuestos de madera y plástico, un compuesto extruido de cloruro de polivinilo, un compuesto poliacrílico combinado, una colada de precisión a la cera perdida, una composición de cera para colada de inversión, una vela, una ventana, una película, una junta, un sello, una junta tórica, una pieza moldeada de un vehículo de motor, una pieza extruida de un vehículo de motor, un sellador, una prenda de vestir, un aditivo de bajo perfil para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC), un apresto para telas tejidas, un apresto para telas no tejidas, un aditivo/coadyuvante de procesamiento de caucho, una suela de zapato, una banda de rodadura de neumático, un flanco de neumático, un revestimiento interior de neumático, una escobilla de goma de neumático, un perfil de núcleo de neumático, un cinturón de neumático, un hombro de neumático, un perfil de cinturón de neumático, una capa de carcasa de neumático, un alambre de talón de neumático, un perfil de cable de neumático, un perfil de cuerno de neumático, un bandaje de neumático, una cámara de aire, una manguera, un cinturón, una correa, un tubo, un freno o un componente del motor, y

en donde el adhesivo es un adhesivo de envasado, adhesivo apto para contacto con alimentos, adhesivo de envasado para contacto indirecto con alimentos, adhesivo de montaje de productos, adhesivo para trabajar la madera, adhesivo para suelos, adhesivo de montaje de automóviles, adhesivo estructural, adhesivo sensible a la presión (PSA), cinta PSA, etiqueta PSA, película protectora PSA, adhesivo de laminación, adhesivo de envasado flexible, adhesivo de sellado térmico, adhesivo industrial, adhesivo de construcción no tejido higiénico, adhesivo higiénico de integridad del núcleo o adhesivo higiénico de fijación elástica.

8. Una composición no vulcanizada, que comprende:

un polímero y

una resina termoplástica modificada preparada por polimerización de uno o más monómeros,

en donde la resina termoplástica modificada posee las propiedades de Fórmula I:

$$S = \left(\frac{T_g}{M_z} \right) / \left[\text{Oligómero} \times \left(1 - \frac{T_{10}}{T_{\max}} \right) \right] \quad \text{I}$$

en donde T_g es la temperatura de transición vítrea de la resina termoplástica modificada;

en donde M_z es el peso molecular promedio z de la resina termoplástica modificada;

en donde Oligómero es la fracción de oligómero presente en la resina termoplástica modificada medida por análisis termogravimétrico de alta resolución (TGA) o cromatografía de permeación en gel (GPC);

en donde T₁₀ es la temperatura a la que la resina termoplástica modificada pierde aproximadamente el 10% de su peso medido por análisis termogravimétrico (TGA);

en donde T_{máx} es la temperatura del valor máximo de la primera derivada de la resina termoplástica modificada medida por análisis termogravimétrico (TGA);

en donde los oligómeros consisten en especies de dímeros, trímeros, tetrámeros y pentámeros de uno o más monómeros;

en donde el valor de S es superior o igual a 2 e inferior a 50.000 cuando el Oligómero se determina por GPC, o superior o igual a 5 e inferior a 10.000 cuando el oligómero se determina por TGA de alta resolución;

en donde el valor de M_z es inferior o igual a 9.000 g/mol; y en donde la temperatura de transición vítrea T_g de la resina termoplástica modificada está entre -50°C y 160°C;

en donde la resina termoplástica modificada se obtiene por modificación de resina termoplástica de monómero puro (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD), resina termoplástica de monómero puro (PMR) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC) modificada, o una mezcla de las mismas, y

en donde el Oligómero se determina por TGA de alta resolución, y en donde:

(a) cuando la resina termoplástica modificada es una resina PMR, entonces el valor de T_g/M_z es superior o

igual a 0,14, y el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 17, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior o igual a 0,90, y/o el valor de S es superior a 12;

(b) cuando la resina termoplástica modificada es una resina C5, entonces el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 14, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior o igual a 0,92, y/o el valor de S es superior a o igual a 5;

5 (c) cuando la resina termoplástica modificada es una resina C5/C9, entonces el porcentaje en peso de oligómero es inferior a 15 y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior o igual a 0,92 y/o el valor de S es superior o igual a 10;

10 (d) cuando la resina termoplástica modificada es una resina C9, entonces el valor de T_g/M_z es superior o igual a 0,12, y el porcentaje en peso del oligómero es menor o igual a 15, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior o igual a 0,88, y/o el valor de S es superior o igual a 16;

(e) cuando la resina termoplástica modificada es una resina DCPD hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el valor de T_g/M_z es superior a 0,25, y el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 31, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior a 0,85, y/o el valor de S es superior o igual a 10;

15 (f) cuando la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el valor de T_g/M_z es superior o igual a 0,30, y el porcentaje en peso de oligómero es menor o igual a 16, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior a 0,85, y/o el valor de S es superior o igual a 22;

(g) cuando la resina termoplástica modificada es una resina PMR hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el valor de T_g/M_z es inferior a 0,30, y el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 38, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es mayor que 0,75, y/o el valor de S es superior o igual a 5;

20 (h) cuando la resina termoplástica modificada es una resina C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada o una resina C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, entonces el porcentaje en peso del oligómero es inferior a 30, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es mayor que o igual a 0,90, y/o el valor de S es superior o igual a 10; o

25 (i) cuando la resina termoplástica modificada es C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, donde el valor de T_g/M_z es superior o igual a 0,19, entonces el porcentaje en peso de oligómero es menor o igual a 13, y/o el valor de $T_{10}/T_{m\acute{a}x}$ es superior a 0,90 y/o el valor de S es superior o igual a 16.

9. La composición no vulcanizada de la reivindicación 8,

30 en donde el polímero es uno o más de caucho natural, poliisopreno sintético, poliisopreno natural, copolímero de estireno-butadieno, estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), caucho de butadieno (BR), caucho de halobutilo, caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, caucho de nitrilo, cauchos líquidos, copolímero de polinorborneno, copolímero de isopreno-isobutileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de cloropreno, caucho de acrilato, caucho de flúor, caucho de silicona, caucho de polisulfuro, caucho de epíclorhidrina, terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado, copolímero de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de estireno-butadieno hidrogenado, caucho de butadieno acrilonitrilo, un terpolímero formado a partir de monómeros de etileno, monómeros de propileno y/o monómero de etileno propileno dieno (EPDM), copolímeros de bloques basados en isopreno-butadieno, copolímeros de bloques basados en butadieno, copolímeros de bloques

35 estirénicos, copolímero de bloques de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloques de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloques de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS), copolímero de bloques de estireno-isopreno-estireno (SIS), copolímeros de estireno al azar, copolímeros de bloques de estireno hidrogenado, copolímeros de estireno butadieno, poliisobutileno, polímeros de acetato de etilenvinilo (EVA), poliolefinas, poliolefinas amorfas, poliolefinas semicristalinas, alfa-poliolefinas, poliolefinas preparadas para reactor, acrilatos, polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno, elastómeros de poliolefina termoplástica fabricados en reactor, copolímero de bloques de olefina,

40 copolímero de bloques de copoliéster, copolímero de bloques de poliuretano, copolímero de bloques de poliamida, poliolefinas termoplásticas, vulcanizados termoplásticos, copolímero de acetato de etilenvinilo, copolímero de etileno n-butilacrilato, copolímero de etileno metil acrilato, neopreno, acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, polipropileno atáctico, polietileno, incluido el polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno,

45 polímeros de etileno-buteno, polímeros de etileno octeno, polímeros de propileno-buteno, polímeros de propileno-octeno, polímeros de polipropileno catalizados por metaloceno, polímeros de polietileno catalizados por metaloceno, terpolímeros de etileno-propileno-butileno, copolímeros producidos a partir de propileno, etileno, monómeros de alfa-olefina C_4 - C_{10} , polímeros de polipropileno, poliolefinas maleadas, copolímeros de poliéster, polímeros de copoliéster, copolímero de ácido acrílico de etileno y/o acetato de polivinilo; y

55 en donde el polímero comprende opcionalmente una modificación y/o funcionalización seleccionada de uno o más de los grupos hidroxilo, etoxi, epoxi, siloxano, amina, aminasiloxano, carboxi, ftalcianina y silano-sulfuro, en los extremos de la cadena de polímero o en posiciones colgantes dentro del polímero; y/o

en donde la resina termoplástica modificada se obtiene por modificación de resina termoplástica de monómero puro (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD), resina termoplástica de monómero puro (PMR) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C5/C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica C9 hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resina termoplástica de terpeno, resina termoplástica de indeno-cumarona (IC) modificada, o una mezcla de las mismas.

10. La composición no vulcanizada de la reivindicación 8, en donde:

10 la temperatura de transición vítrea (Tg) medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de una mezcla al 50:50 % en peso de la resina termoplástica modificada y el al menos un polímero está al menos 1°C más cerca de una Tg de Fox pronosticada en comparación con la Tg de una resina convencional no modificada de un tipo idéntico que tenga un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de las resinas termoplásticas modificadas y determinada en condiciones de ensayo idénticas;

15 los valores de VOC y/o FOG de la composición medidos según VDA 278, o los valores de hidrocarburos saturados de aceites minerales (MOSH) y/o hidrocarburos aromáticos de aceites minerales (MOAH), son inferiores a los valores de VOC, FOG, MOSH y/o MOAH exhibidos por una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada; y/o

20 la composición exhibe menos tinción superficial de áreas cercanas o en contacto con la composición en comparación con una composición equivalente que comprende una resina termoplástica no modificada correspondiente que tiene un punto de reblandecimiento de anillo y bola dentro de los 3°C de la resina termoplástica modificada.

25 11. La composición no vulcanizada de la reivindicación 8, en donde la resina termoplástica modificada está presente en una cantidad de 5 a 400 phr, de 5 a 120 phr, de 5 a 100 phr, de 5 a 40 phr, de 5 a 30 phr, o de 5 a 10 phr.

12. La composición no vulcanizada de la reivindicación 8, que comprende además al menos uno de sílice, negro de carbono, un agente de acoplamiento de silano, un aceite de procesamiento, un compuesto de zinc, una cera, un agente de vulcanización, un retardante de vulcanización, un acelerador de vulcanización y/o un antioxidante.

13. Un artículo que comprende la composición no vulcanizada de la reivindicación 8,

30 en donde el artículo es un adhesivo, un laminado, una cinta, un revestimiento termosellado, una tapa termosellada, un artículo higiénico desechable, una masilla, un mástique, una unidad de vidrio aislante (IG), una plataforma de puente, una membrana impermeable, un compuesto impermeabilizante, un contrapiso, un compuesto de inundación/carga de cables, un compuesto moldeado de lámina de baja contracción, un compuesto moldeado en masa, un compuesto sobremoldeado, un compuesto de poliéster, un compuesto de vidrio, un plástico reforzado con fibra de vidrio, un agente de acoplamiento para materiales compuestos de madera y plástico, un compuesto extruido de cloruro de polivinilo, un compuesto poliacrílico combinado, una colada de precisión a la cera perdida, una composición de cera para colada de inversión, una vela, una ventana, una película, una junta, un sello, una junta tórica, una pieza moldeada de un vehículo de motor, una pieza extruida de un vehículo de motor, un sellador, una prenda de vestir, un aditivo de bajo perfil para compuestos de moldeo de láminas (SMC) y compuestos de moldeo de masa (DMC), un apresto para telas tejidas, un apresto para telas no tejidas, un aditivo/coadyuvante de procesamiento de caucho, una suela de zapato, la banda de rodadura de un neumático, el flanco del neumático, el revestimiento interior del neumático, la escobilla de goma del neumático, el perfil del núcleo del neumático, el cinturón del neumático, el hombro del neumático, el perfil del cinturón del neumático, la capa de la carcasa del neumático, el alambre del talón del neumático, un perfil de cable de neumático, un perfil de cuerno de neumático, un bandaje de neumático, una cámara de aire, una manguera, un cinturón, una correa, una cámara, un freno o un componente del motor, y

50 en donde el adhesivo es un adhesivo de envasado, adhesivo apto para contacto con alimentos, adhesivo de envasado para contacto indirecto con alimentos, adhesivo de montaje de productos, adhesivo para trabajar la madera, adhesivo para suelos, adhesivo de montaje de automóviles, adhesivo estructural, adhesivo sensible a la presión (PSA), cinta PSA, etiqueta PSA, película protectora PSA, adhesivo de laminación, adhesivo de envasado flexible, adhesivo de sellado térmico, adhesivo industrial, adhesivo de construcción no tejido higiénico, adhesivo higiénico de integridad del núcleo o adhesivo higiénico de fijación elástica.

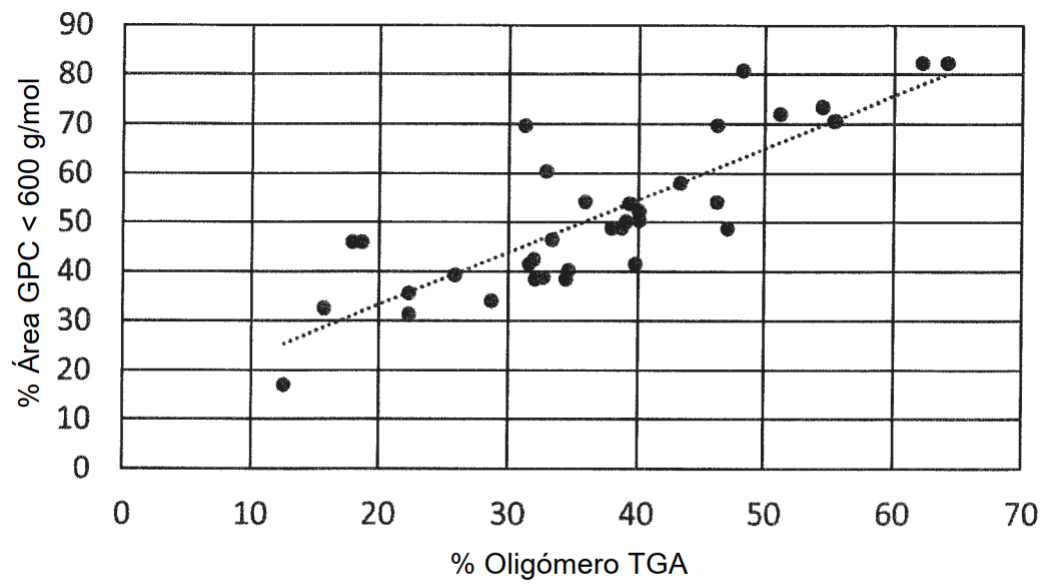


FIG. 1A

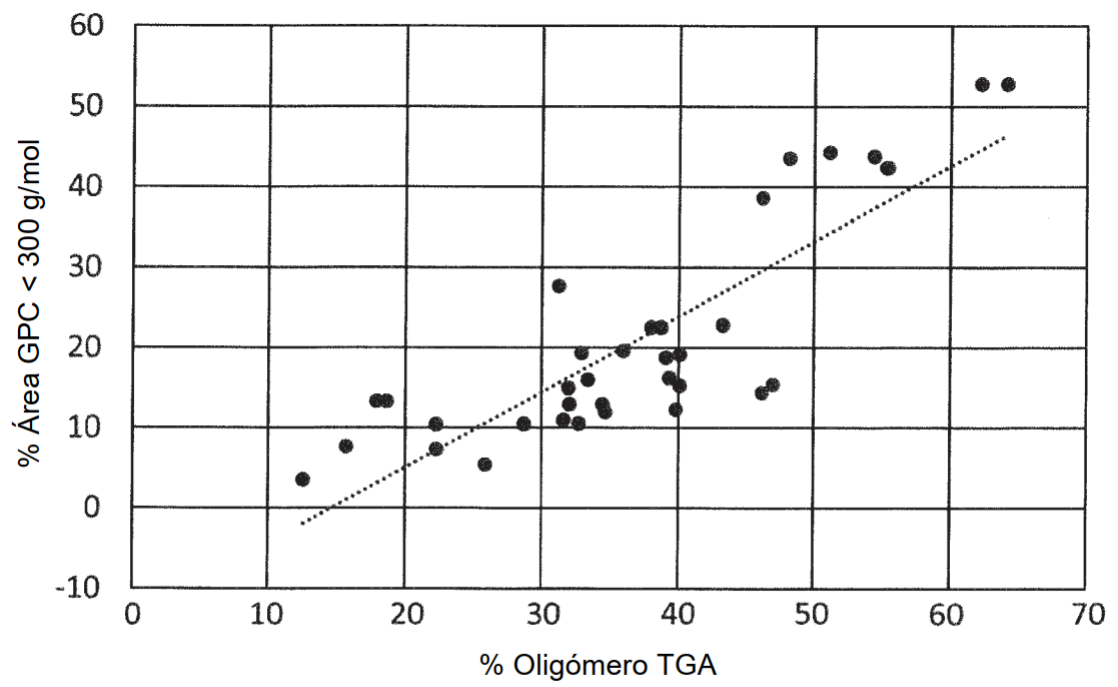


FIG. 1B

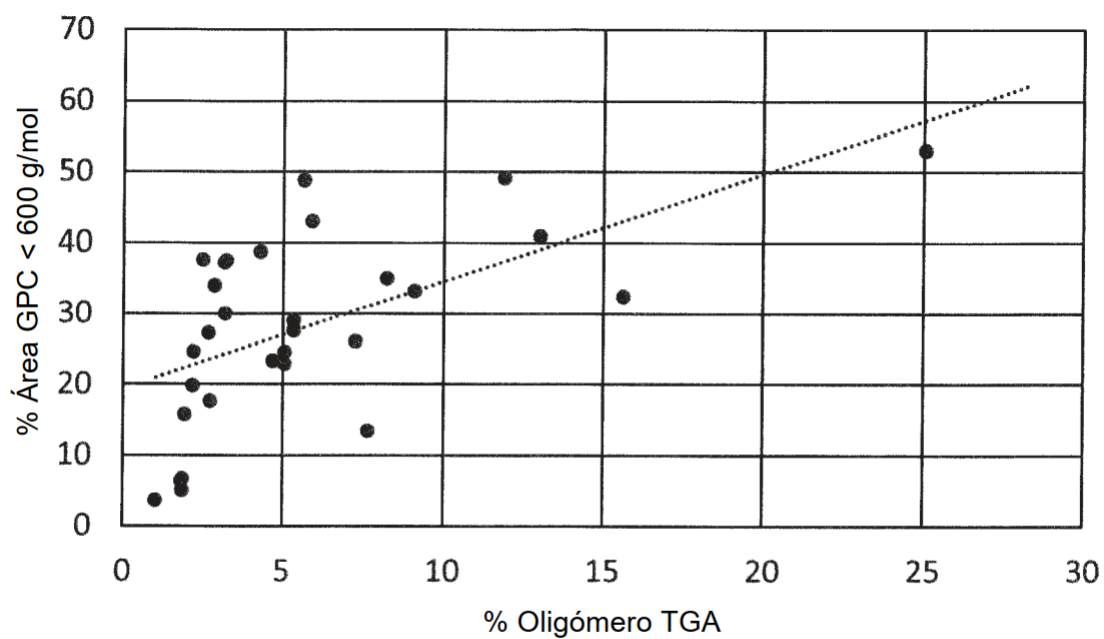


FIG. 1C

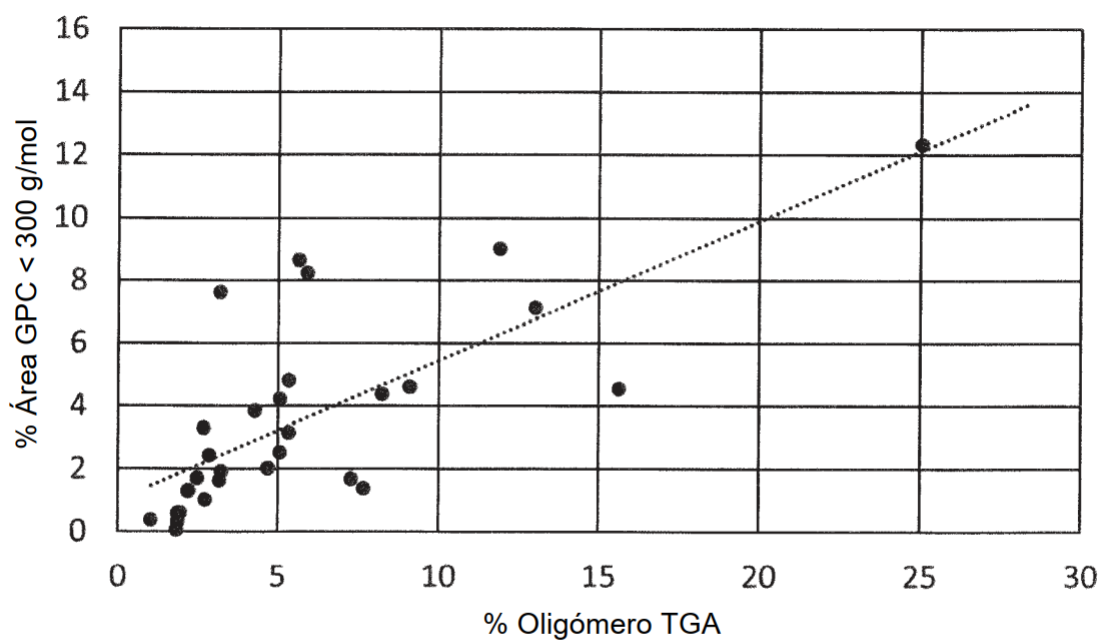


FIG. 1D

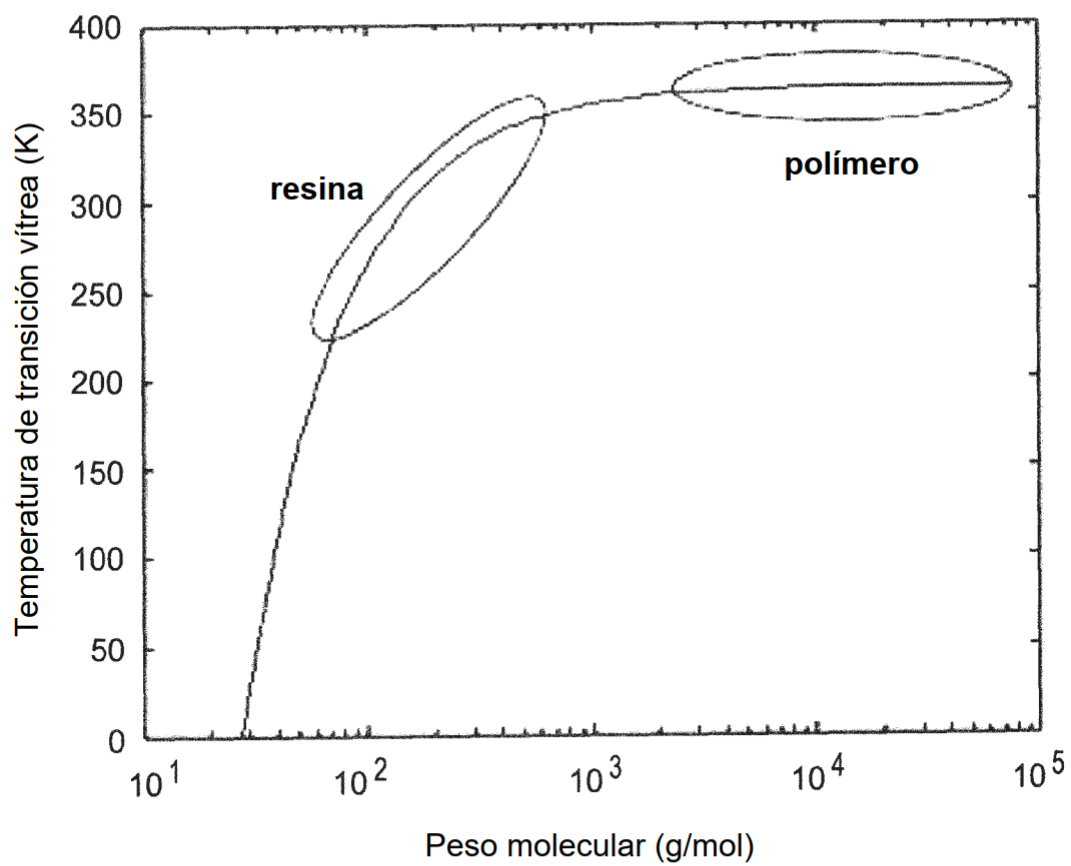


FIG. 2

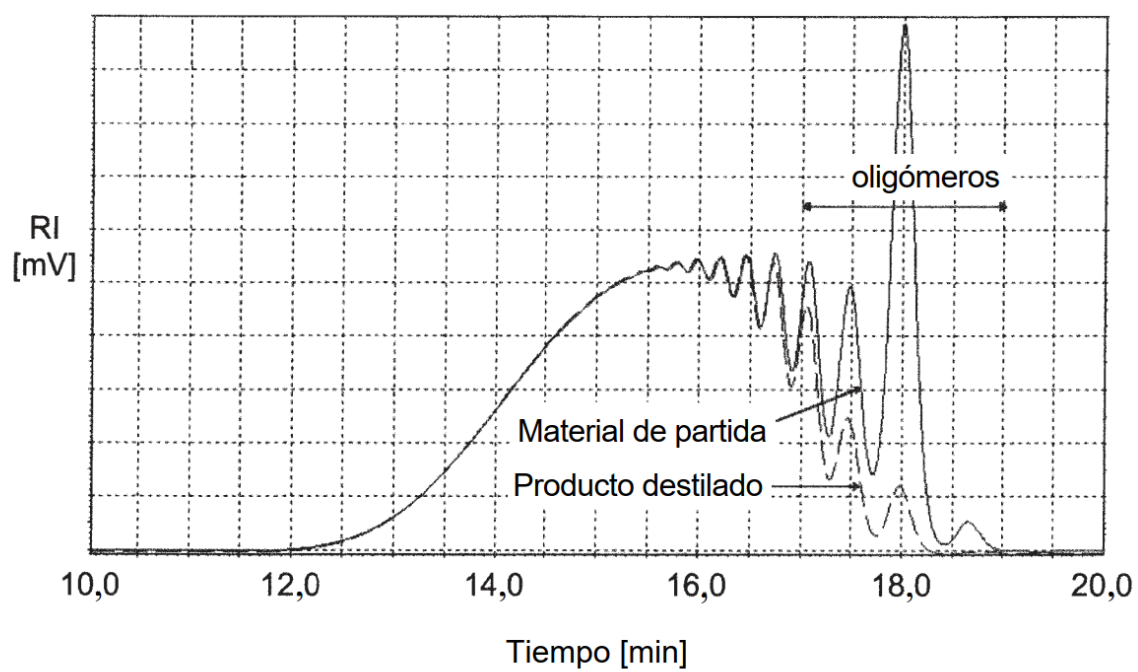


FIG. 3

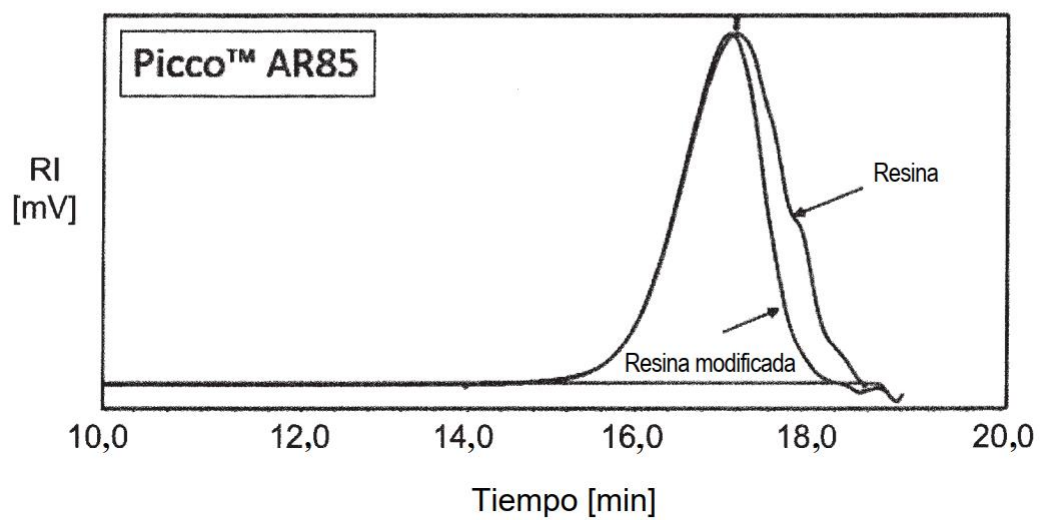


FIG. 4A

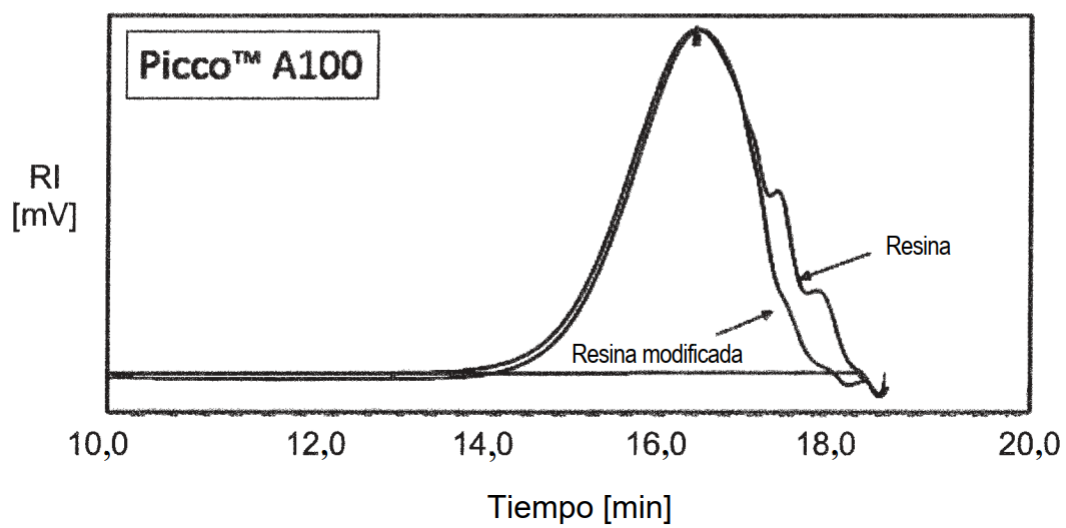


FIG. 4B

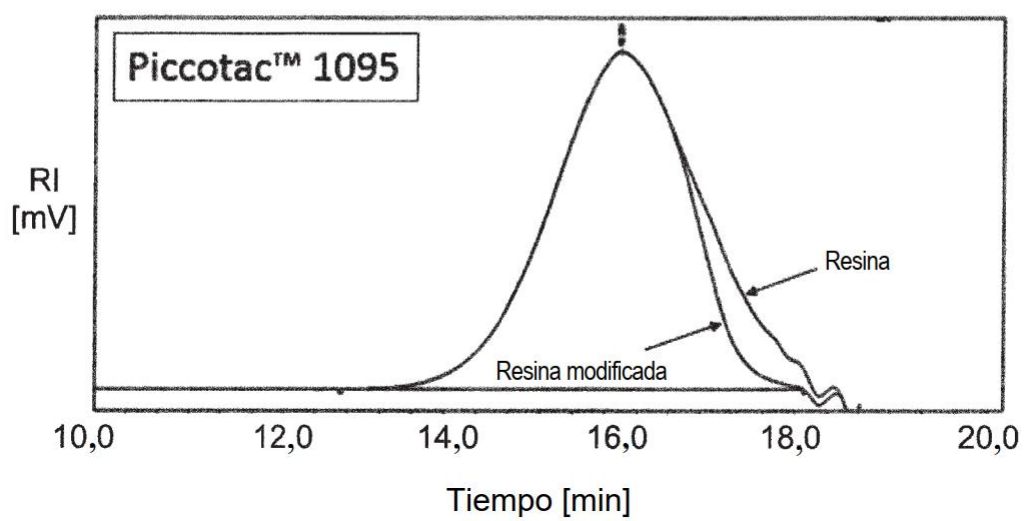


FIG. 4C

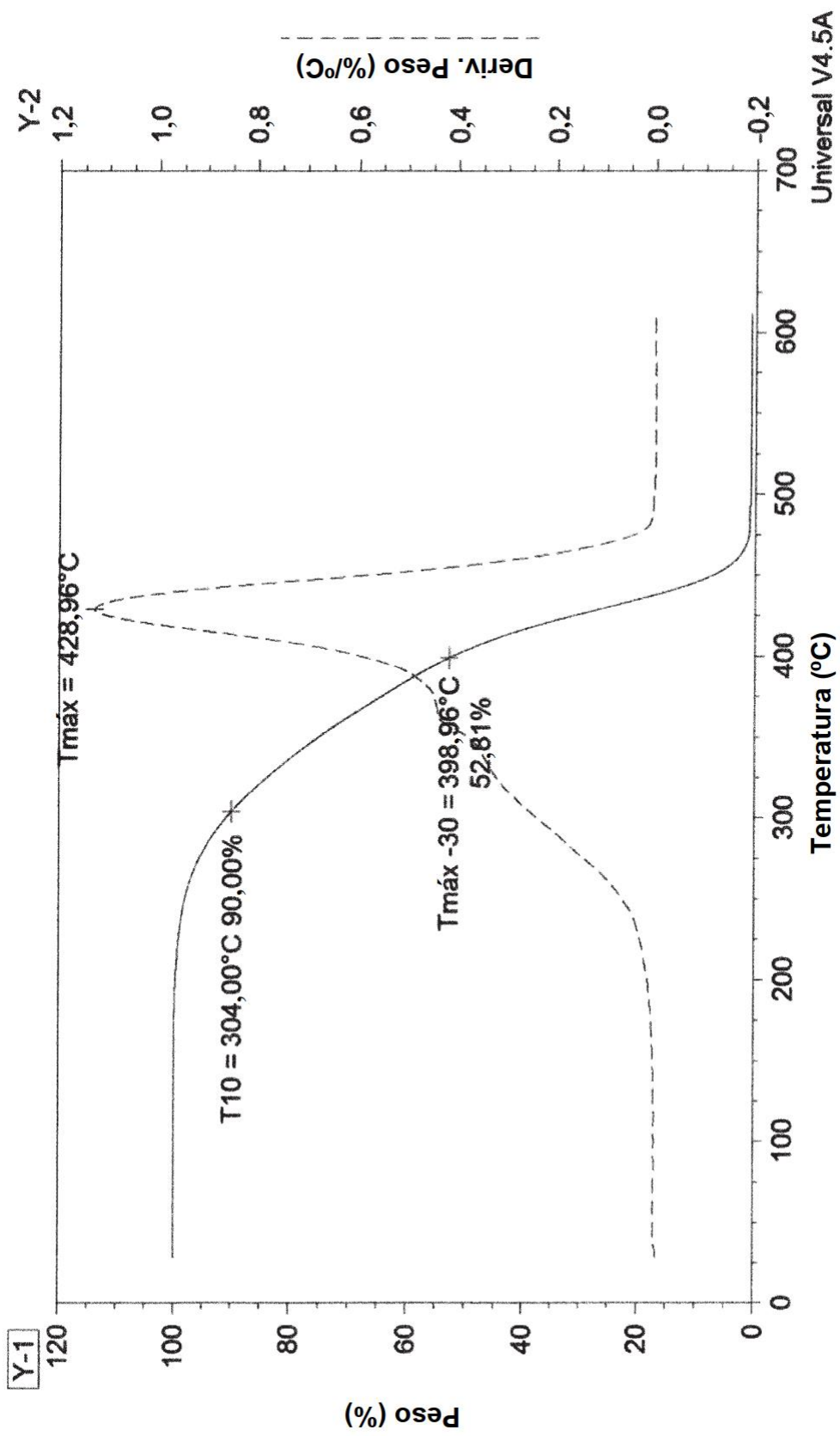
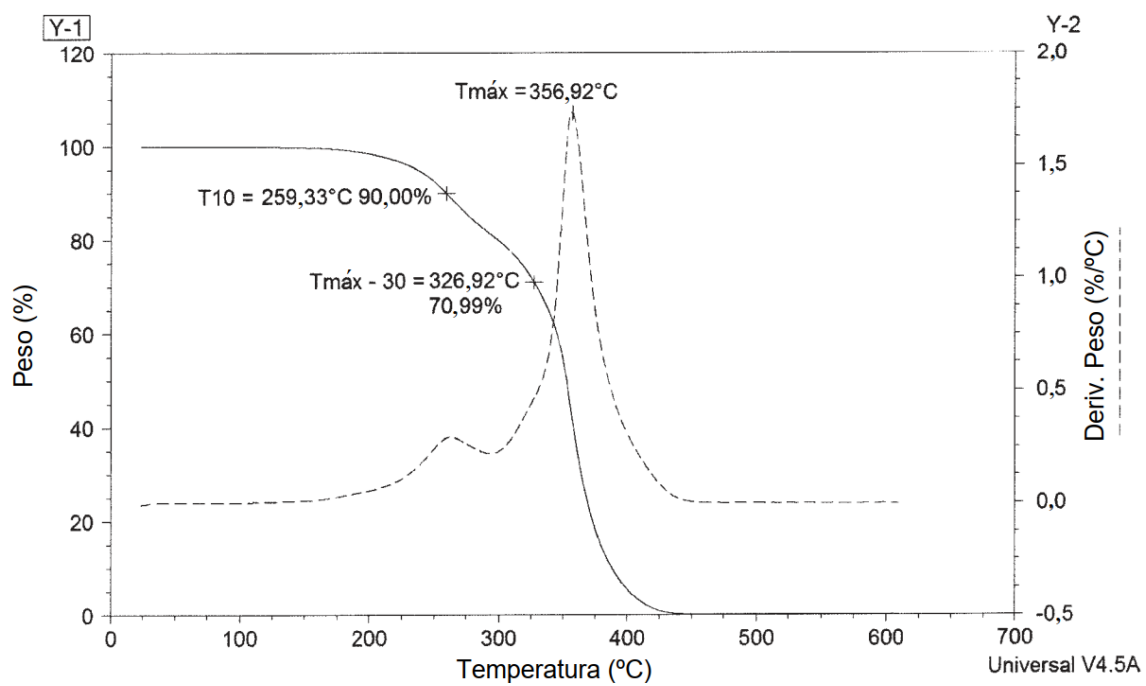


FIG. 5

FIG. 6



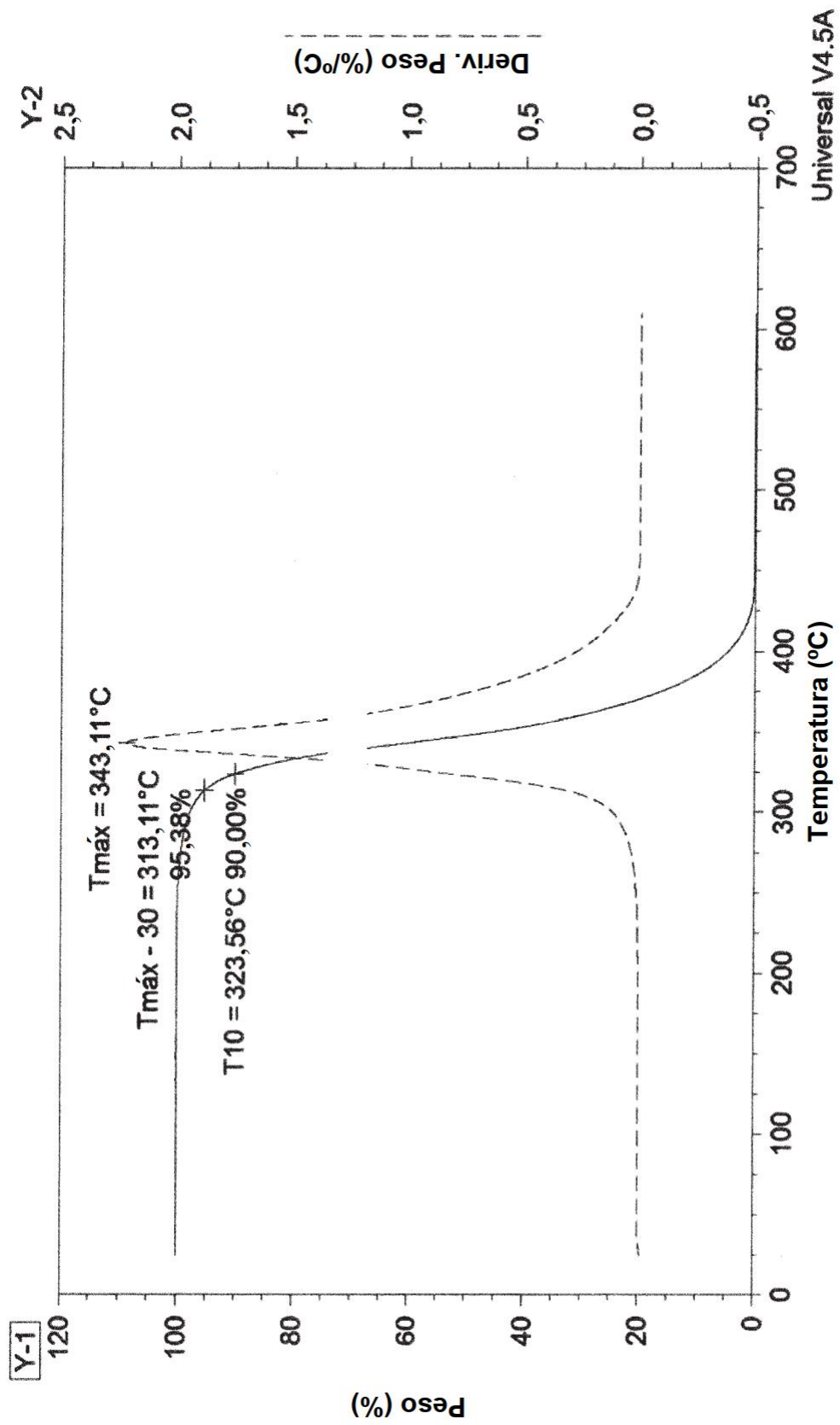


FIG. 7

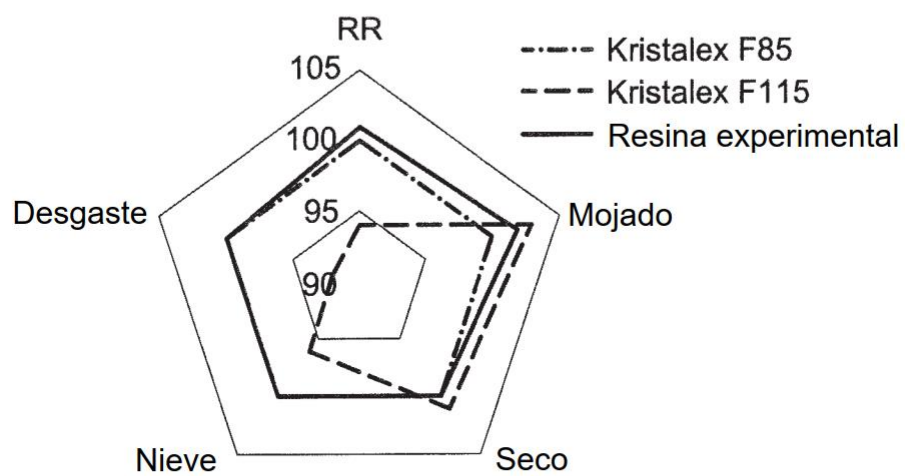


FIG. 8