

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 968 401**

51 Int. Cl.:

C08C 19/25

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.04.2018** **PCT/US2018/026752**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2018** **WO18191185**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2018** **E 18720906 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.12.2023** **EP 3609927**

54 Título: **Resina funcionalizada que tiene un ligador polar**

30 Prioridad:

10.04.2017 US 201762483835 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
09.05.2024

73 Titular/es:

**SYNTHOMER ADHESIVE TECHNOLOGIES LLC
(100.0%)
25435 Harvard Road
Beachwood, Ohio 44122, US**

72 Inventor/es:

**ANDDERSON, EMILY BAIRD;
BAKER, JOHN DAYTON;
CARVAGNO, TERRI ROXANNE;
CHAPELET, JUDICAEEL JACQUES;
CHENG, WEI MIN;
DENG, LIU;
DE HULLU, JACOBUS GILLIS;
FINGER, SEBASTIAN;
HIRSCHLAG, HUBERT;
LESTER, CHRISTOPHER LEE;
LI, WENTAO;
MUVUNDAMINA, MUTOMBO JOSEPH;
PAVLIN, MARK STANLEY;
PETERS, FABIAN;
RECKER, CARLA y
SCILLA, CHRISTOPHER THOMAS**

74 Agente/Representante:

LINAGE GONZÁLEZ, Rafael

ES 2 968 401 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

Resina funcionalizada que tiene un ligador polar

5 **Campo**

Se dan a conocer resinas funcionalizadas de silano que contienen un ligador de silano polar como grupo de funcionalización. Las resinas funcionalizadas pueden unirse a grupos hidroxilo en la superficie de partículas de sílice para mejorar la dispersabilidad de las partículas de sílice en mezclas de caucho que alteran las propiedades viscoelásticas y de rendimiento de los compuestos de caucho curados. Además, se dan a conocer rutas de síntesis para preparar el ligador de silano polar o anfífilo y para unir el ligador a una resina, así como rutas de síntesis para copolimerizar un monómero funcionalizado con silano. También se dan a conocer diversos usos y productos finales que confieren un excelente rendimiento debido a las propiedades inesperadas de estas resinas funcionalizadas.

15 **Antecedentes**

Las mezclas de caucho contienen normalmente material de carga para mejorar los requisitos técnicos de las composiciones de neumáticos, tales como alta resistencia al desgaste, baja resistencia a la rodadura o agarre en mojado. Sin embargo, los requisitos técnicos a menudo entran en conflicto entre sí, ya que, por ejemplo, un cambio en la composición para reducir la resistencia a la rodadura de un neumático puede, a su vez, disminuir el agarre en mojado.

La sílice es un material de carga ampliamente usado para mezclas de caucho. En particular, la sílice se incluye a menudo en mezclas de caucho para neumáticos de vehículos. Sin embargo, la superficie de las partículas de sílice es hidrófila debido a la presencia de grupos hidroxilo polares, mientras que el material de caucho de un neumático normalmente es más hidrófobo, lo que puede dificultar la dispersión de las partículas de sílice en la mezcla de caucho durante la fabricación del neumático.

La tecnología de resina actual para neumáticos usa resinas de alta transición vítrea para modificar la temperatura de transición vítrea T_g del caucho y las propiedades viscoelásticas para mejorar el equilibrio de los rendimientos de agarre en mojado y de 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 afectados por la introducción de resina.

Últimamente, se han usado cada vez más resinas 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 estadounidense n.º 2016/0222197 da a conocer bandas de rodadura de neumáticos que contienen resinas en cantidades que exceden 50 phr. Una buena compatibilidad entre el caucho y la resina es un requisito previo para lograr altas cargas de resina en la matriz de polímero.

Las resinas disponibles comercialmente no están funcionalizadas para lograr una unión específica a la superficie del material de carga. Por tanto, las resinas disponibles comercialmente se distribuyen por toda la matriz de polímero y no se dirigen a la superficie de contacto del sílice con el caucho.

La publicación de solicitud de patente internacional n.º WO 2015/153055 da a conocer polímeros a base de dicitopentadieno (DCPD) que están funcionalizados con un grupo funcional de fórmula P-S-X, donde S es un espaciador alifático o aromático, P es una cadena principal de polímero y X es un silano. Sin embargo, las resinas a base de DCPD presentan una solubilidad reducida en al menos algunas mezclas de caucho para neumáticos.

Además, se sabe que la publicación de solicitud de patente estadounidense n.º 2013/0296475 proporciona polímeros termoplásticos con un grupo funcional terminal. En algunos de los ejemplos en la misma, se usan resinas con un peso molecular relativamente alto de M_n (peso molecular promedio en número) de 2.500 a 10.000 g/mol. Sin embargo, al aumentar el peso molecular de una resina de hidrocarburo, la compatibilidad con la matriz de polímero puede disminuir.

Por tanto, se dan a conocer resinas funcionalizadas que se emplean como coadyuvantes de procesamiento o se usan para evitar los efectos de amortiguación o disipación de energía proporcionados por la resina no unida en un neumático de vehículo. En particular, las propiedades de amortiguación de las mezclas de caucho pueden modificarse de manera específica de sitio. Las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento se unen a la superficie de un material de carga, preferiblemente sílice, a través de un grupo reactivo, preferiblemente un grupo silano reactivo que está unido a un ligador polar. Sorprendentemente, la resina funcionalizada puede modificar eficazmente la superficie de contacto polímero-carga, de manera que se mejoren las propiedades viscoelásticas de la mezcla de caucho. Los requisitos técnicos contradictorios de las composiciones de neumáticos, tales como un mejor agarre en mojado y una menor resistencia a la rodadura,

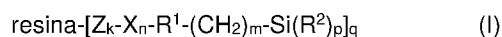
pueden resolverse eficazmente a un nivel superior.

El documento US 2016/264689 da a conocer una resina de hidrógeno modificada con silano. El documento WO 2012/050666 da a conocer una composición elastomérica que comprende una resina de hidrocarburo modificada con silano. El documento US 2004/241331 da a conocer una resina fenólica modificada con silano.

Sumario

En el presente documento se proporcionan composiciones de resina funcionalizadas con silano. Se ha descubierto que la funcionalización de resinas con silano tal como se da a conocer en el presente documento confiere propiedades inesperadas superiores, de manera que los productos, tales como productos de caucho, adhesivos, neumáticos, correas, juntas, mangueras, y similares, poseen propiedades superiores en comparación con productos similares sin las resinas funcionalizadas dadas a conocer. También se dan a conocer métodos de obtención, fabricación, síntesis o creación de tales resinas, así como diversos productos que incorporan las resinas funcionalizadas dadas a conocer.

Las resinas funcionalizadas descritas en el presente documento tienen la estructura general de fórmula I, donde "resina" representa la estructura principal de la resina:



en donde Z es un grupo aromático o un grupo alifático que comprende opcionalmente un heteroátomo;

en donde X es oxígeno;

en donde R¹ comprende uno o más de un grupo alifático y/o aromático C₁ a C₁₈ y/o un grupo de unión que comprende un heteroátomo;

en donde cada R² es igual o diferente y se selecciona independientemente de un alcoxilo, ariloxilo, alquilo, arilo C₁ a C₁₈ o H, u OH, y está opcionalmente ramificado, y en donde al menos un R² es alcoxilo, ariloxilo C₁ a C₁₈ o H, u OH;

en donde q es un número entero de al menos 1;

en donde k es 1;

en donde n es un número entero de desde 1 hasta 10;

en donde m es un número entero de desde 0 hasta 10; y,

en donde p es 1, 2 o 3 en donde la resina tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a 10, y en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea Tg de menos de 200 °C.

Tales resinas funcionalizadas descritas en el presente documento se obtienen polimerizando o copolimerizando uno o más de un monómero alifático insaturado, terpenos, ácido de colofonia, monómeros cicloaromáticos insaturados, monómeros cicloalifáticos insaturados, ácidos grasos insaturados, metacrilatos, monómeros aromáticos insaturados, monómeros aromáticos de vinilo y/o una mezcla de monómeros alifáticos/aromáticos insaturados. En algunas realizaciones de las resinas funcionalizadas descritas, la resina funcionalizada está hidrogenada, parcialmente hidrogenada o no hidrogenada. En otras de tales realizaciones, los monómeros aromáticos y/o monómero aromático de vinilo comprenden uno o más de estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno y/o diisopropilbenceno. En aún otras realizaciones, el monómero alifático comprende uno o más de piperileno C₅, cumarona, indeno y/o dicitopentadieno.

En otras realizaciones de las resinas funcionalizadas descritas por la fórmula I, q es un número entero de desde 2 hasta 8, y/o n es un número entero de desde 1 hasta 4.

En algunas realizaciones de las resinas funcionalizadas descritas, el resto $-\text{[Z}-\text{X}-\text{R}^1-(\text{CH}_2)_m-\text{Si}(\text{R}^2)_p]_q$ de fórmula I está situado en uno o más extremos de la resina funcionalizada, está distribuido aleatoriamente por toda la resina funcionalizada o está presente en bloques por toda la resina funcionalizada.

También se describen realizaciones de las resinas funcionalizadas en las que X es un fenol, un hidroxilo, una amina, un imidazol, una amida, un polisulfuro, un sulfóxido, una sulfona, una sulfonamida, un sulfonio, un amonio, un ácido carboxílico, un éster, un tioéster, un éter, una maleimida, un carbamato, cianato, isocianato, tiocianato, un piridinio, o combinaciones de los mismos. En aún otras realizaciones de las resinas funcionalizadas descritas por la fórmula I, R¹ es una cadena de carbono C₁ a C₁₀ o una cadena de carbono C₁ a C₅. En otra realización de este tipo, R² es un grupo alcoxilo, ariloxilo, alquilo o arilo C₁ a C₁₀, o un grupo alcoxilo, ariloxilo,

alquilo o arilo C_1 a C_5 , y está opcionalmente ramificado. En todavía otras realizaciones, Z es un grupo aromático de 6 miembros, o un grupo cicloalifático saturado o insaturado. En realizaciones adicionales de las resinas funcionales descritas, cada R^2 se selecciona independientemente de un grupo metoxilo, hidroxilo, etoxilo y propoxilo.

Las resinas funcionalizadas descritas en algunas realizaciones poseen una cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina funcionalizada de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 100 % en moles, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 50 % en moles o de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 50 % en moles. En otra realización de este tipo, la resina funcionalizada tiene un peso molecular de aproximadamente 200 a aproximadamente 200.000 g/mol, de aproximadamente 200 a aproximadamente 50.000 g/mol, de aproximadamente 200 a aproximadamente 20.000 g/mol o de aproximadamente 200 a aproximadamente 15.000 g/mol. Alternativamente, la resina funcionalizada tiene una Tg de menos de aproximadamente 160 °C. En todavía realizaciones adicionales de las resinas funcionalizadas descritas, la cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina funcionalizada es de desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 30 % en moles o de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 50 % en moles. En otra realización, la resina funcionalizada tienen un peso molecular de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 50.000 g/mol, de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 20.000 g/mol o de aproximadamente 200 g/mol a aproximadamente 15.000 g/mol. En una realización particular, la resina funcionalizada tiene el peso molecular de desde aproximadamente 400 g/mol hasta aproximadamente 2.000 g/mol. En otra realización particular, el índice de polidispersidad (PDI) de la resina funcionalizada es de aproximadamente 1 a aproximadamente 5. En otra realización de este tipo, el PDI de la resina funcionalizada es de desde 1 hasta 2.

En algunas realizaciones de las resinas funcionalizadas descritas, la resina funcionalizada está unida a una partícula de sílice mediante un resto Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$. En otra realización de este tipo, una molécula de resina funcionalizada está unida a una segunda molécula de resina funcionalizada mediante un resto Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$.

En el presente documento se contemplan realizaciones adicionales de las resinas funcionalizadas, incluidas aquellas en las que R^1 es uno o más de $-O-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, $O-CO-R^3-(CH_2)_2-$, $-O-CH_2-R^3-(CH_2)_2-$, $-CO-R^3-(CH_2)_2-$ y $-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, y en las que R^3 es una cadena de carbono alifática o aromática C_1 a C_8 , opcionalmente ramificada, y/o que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos.

Breve descripción de los dibujos

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

La figura 1A a la figura 1M muestran aspectos de rutas de síntesis y arquitecturas para resinas de funcionalización con silano. La figura 1A muestra la síntesis de resinas que contienen silano colgante por medio de funcionalización con acetoxiestireno. La figura 1B muestra la síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol. La figura 1C muestra la síntesis de resinas que contienen silano colgante por medio de funcionalización con fenol con anhídrido silano. La figura 1D muestra la síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de injerto de anhídrido succínico sobre la resina. La figura 1E muestra la síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de copolimerización por radicales libres. La figura 1F muestra diversas realizaciones de arquitecturas que rodean el grupo variable Z. La figura 1G muestra la síntesis de resinas que contienen silano con extremos ocupados mediante funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico. La figura 1H muestra la síntesis de resinas que contienen silano con extremos ocupados mediante funcionalización con fenol con cloro-silano. La figura 1I muestra la síntesis de resinas que contienen silano colgante mediante copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo. La figura 1J muestra la síntesis de resinas que contienen silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con glicidoxisilano. La figura 1K muestra la síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con ácido con glicidoxisilano. La figura 1L muestra la síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con glicidoxisilano. La figura 1M muestra la síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con anhídrido ftálico y glicidoxisilano.

La figura 2A muestra esquemáticamente una resina de la técnica anterior que simplemente se intercala en una matriz de polímero. La figura 2B muestra esquemáticamente la unión de una resina funcionalizada a la superficie de una partícula de sílice SiO_2 .

La figura 3 muestra un espectro de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1A, la síntesis de una resina funcionalizada con fenol colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.1.

La figura 4 muestra un perfil de análisis termogravimétrico (TGA) representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1A, la síntesis de una resina funcionalizada con fenol colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.1.

5

La figura 5 muestra un perfil de calorimetría diferencial de barrido (DSC) representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1A, la síntesis de una resina funcionalizada con fenol colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.1.

10

La figura 6 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1B, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.1.

15

La figura 7 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1B, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de la funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.1.

20

La figura 8 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1B, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de la funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.1.

25

La figura 9 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1C, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.1.

La figura 10 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1C, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.1.

30

La figura 11 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1C, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.1.

35

La figura 12 muestra un perfil de cromatografía de permeación en gel (GPC) representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 1C, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.1.

40

La figura 13 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.2.

45

La figura 14 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.2.

La figura 15 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo fenol tal como se describe en el ejemplo 1.2.

50

La figura 16 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

55

La figura 17 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

60

La figura 18 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

65

La figura 19 muestra un perfil de GPC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

La figura 20 muestra un perfil de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^{13}C representativo para el producto de

síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

La figura 21 muestra un perfil de RMN de ^{29}Si representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 2B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico tal como se describe en el ejemplo 1.2.

La figura 22 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 3B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.3.

La figura 23 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 3B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.3.

La figura 24 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 3B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno tal como se describe en el ejemplo 1.3.

La figura 25 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de una modificación de fenol con anhídrido silano tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 26 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de una modificación de fenol con anhídrido silano tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 27 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de una modificación de fenol con anhídrido silano tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 28 muestra un perfil de GPC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4A, la síntesis de una resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de una modificación de fenol con anhídrido silano tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 29 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 30 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 31 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 32 muestra un perfil de GPC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 33 muestra un perfil de RMN de ^1H representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 34 muestra un perfil de RMN de ^{13}C representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 (Eastman Chemical, Ltd., Kingsport, TN, EE. UU.) tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 35 muestra un perfil de RMN de ^{29}Si representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 4B, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante derivada del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 tal como se describe en el ejemplo 1.4.

La figura 36 muestra un perfil de GPC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 5A, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una copolimerización por

radicales libres con metacrilato silano tal como se describe en el ejemplo 1.5.

La figura 37 muestra un perfil de RMN de ^1H representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada de la etapa 5A, la síntesis de una resina funcionalizada con silano colgante a partir de una copolimerización por radicales libres con metacrilato silano tal como se describe en el ejemplo 1.5.

La figura 38 muestra un espectro de FT-IR representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada lograda mediante funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico, tal como se describe en el ejemplo 1.6.

La figura 39 muestra un perfil de TGA representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada lograda mediante funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico tal como se describe en el ejemplo 1.6.

La figura 40 muestra un perfil de DSC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada lograda mediante funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico tal como se describe en el ejemplo 1.6.

La figura 41 muestra un perfil de GPC representativo para el producto de síntesis de resina funcionalizada lograda mediante funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico tal como se describe en el ejemplo 1.6.

La figura 42 muestra un perfil de RMN de ^{29}Si representativo para resinas que contienen silano con extremos ocupados producidas mediante funcionalización con fenol con cloro-silano, tal como se describe en el ejemplo 1.7.

La figura 43 muestra un perfil de ^1H -RMN representativo para resinas que contienen silano colgante sintetizadas mediante copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, tal como se describe en el ejemplo 1.8.

La figura 44 muestra un perfil de DSC representativo para resinas que contienen silano colgante sintetizadas mediante copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, tal como se describe en el ejemplo 1.8.

La figura 45 muestra un perfil de ^{29}Si -RMN representativo para resinas que contienen silano colgante sintetizadas mediante copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, tal como se describe en el ejemplo 1.8.

La figura 46 muestra un perfil de IR representativo para resinas que contienen silano colgante sintetizadas mediante copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo, tal como se describe en el ejemplo 1.8.

La figura 47 muestra un perfil de TGA representativo obtenido de un producto final de resina que contiene silano con extremos ocupados obtenido mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.9.

La figura 48 muestra un perfil de DSC representativo obtenido de un producto final de resina que contiene silano con extremos ocupados obtenido mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.9.

La figura 49 muestra un perfil de ^1H -RMN representativo obtenido de un producto final de resina que contiene silano con extremos ocupados obtenido mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.9.

La figura 50 muestra un perfil de GPC representativo obtenido de un producto final de resina que contiene silano con extremos ocupados obtenido mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.9.

La figura 51 muestra un perfil de GPC representativo obtenido de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con ácido con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.10.

La figura 52 muestra un perfil de ^1H -RMN representativo obtenido de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con ácido con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.10.

La figura 53 muestra un perfil de TGA representativo obtenido de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con ácido con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.10.

- 5 La figura 54 muestra un perfil de DSC representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.11.

La figura 55 muestra un perfil de GPC representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.11.

- 10 La figura 56 muestra un perfil de ^1H -RMN representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.11.

- 15 La figura 57 muestra un perfil de TGA representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.11.

- 20 La figura 58 muestra un perfil de ^1H -RMN representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con anhídrido ftálico y glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.12.

- 25 La figura 59 muestra un perfil de GPC representativo de una resina que contiene silano con extremos ocupados obtenida mediante funcionalización con fenol con anhídrido ftálico y glicidoxisilano, tal como se describe en el ejemplo 1.12.

- La figura 60 muestra un gráfico de resiliencia frente a dureza Shore A para cada una de las muestras sometidas a prueba en el ejemplo 3.

Descripción detallada

- 30 Ha de entenderse que la siguiente descripción detallada se proporciona para facilitar al lector una comprensión más completa de determinadas 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 divulgación se definen a continuación en el presente documento para que la presente invención pueda entenderse más fácilmente. A lo largo de la divulgación se exponen definiciones adicionales.

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

- 45 El uso de valores numéricos en los diversos intervalos especificados en el presente documento, 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, se pretende que el término "aproximadamente" abarque el valor indicado $\pm$ una desviación del 1 %, 2 %, 3 %, 4 % o no más del 5 % del valor indicado. De esta manera, pueden usarse 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 divulgación de estos intervalos está prevista como un intervalo continuo que incluye todos los valores entre los valores mínimo y máximo.

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

- 60 A menos que se indique lo contrario, los términos "polímero" y "resina" significan lo mismo e incluyen tanto homopolímeros que tienen la misma unidad recurrente a lo largo de la estructura principal, así como también copolímeros que tienen dos o más unidades recurrentes diferentes a lo largo de la estructura principal. Tales polímeros o resinas incluyen, pero no se limitan a, materiales preparados mediante o bien condensación, polimerización catiónica, aniónica, de Ziegler-Natta, por transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) o por radicales libres.

- 65 El término "que comprende" (y sus variaciones gramaticales) tal como se usa en el presente documento se usa en el sentido inclusivo de "que tiene" o "que incluye" y no en el sentido exclusivo de "que consiste únicamente

en”.

Se entiende que los términos “un/una” y “el/la”, tal como se usan en el presente documento, abarcan uno o más de los componentes, es decir, tanto el plural como el singular.

El “phr” indicado significa partes por cien partes de caucho en peso, y se usa en esta memoria descriptiva para referirse a la cantidad indicada convencional en la industria del caucho para recetas de combinaciones. 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 combinación. Las resinas mencionadas anteriormente no se consideran caucho en el contexto de esta divulgación.

Un “polímero termoplástico” se refiere a un polímero que no tiene sitios reticulados covalentemente entre macromoléculas de polímero individuales y se vuelve líquido, flexible 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 de disolventes orgánicos apropiados.

A menos que se indique lo contrario, el término “% en moles” cuando se usa en referencia a unidades recurrentes en polímeros, se refiere a o bien la cantidad nominal (teórica) de una unidad recurrente basada en el peso molecular del monómero polimerizable etilénicamente insaturado usado en el proceso de polimerización, o bien a la cantidad real de unidad recurrente en el polímero resultante tal como se determina usando técnicas y equipos analíticos adecuados.

El término “vulcanizado” tal como se usa en el presente documento 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 una temperatura alta (véanse, por ejemplo, los documentos WO 2007/033720, WO 2008/083242 y PCT/EP2004/052743). Los curativos y aceleradores actúan formando reticulaciones, o puentes químicos, entre cadenas de polímeros individuales. Los agentes de curado se refieren colectivamente a agentes vulcanizantes de azufre y aceleradores de la vulcanización. Los agentes vulcanizantes de azufre adecuados incluyen, por ejemplo, azufre elemental (azufre libre) o agentes vulcanizantes donadores 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 donadores de azufre incluyen aminodisulfuro, polisulfuro polimérico y aductos de azufre-olefina. Las composiciones de polímero descritas en el presente documento que son capaces de vulcanizarse también pueden incluir, en algunas realizaciones, uno o más aceleradores de la vulcanización. Los aceleradores de la vulcanización controlan el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y afectan las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de la vulcanización incluyen aceleradores primarios y aceleradores secundarios. Los aceleradores adecuados incluyen, por ejemplo, uno o más de mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de zinc, disulfuro de alquilfenol, butilxantato de zinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercaptopoluidimidazol, ditio-bis(N-metilpiperazina), ditio-bis(N-beta-hidroxiethylpiperazina) y ditiobis(dibencilamina). Otros aceleradores de la vulcanización incluyen, por ejemplo, tiuram y/o derivados de morfina. 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 alcoxilo, cicloalcoxilo o fenoxilo en el átomo de silicio como grupo saliente, y como la otra funcionalidad, que tiene un grupo que opcionalmente puede experimentar 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 hasta 8). Por tanto, los vulcanizados, es decir, las mezclas que van a vulcanizarse, incluyen, en algunas realizaciones, diversas combinaciones de agentes de acoplamiento de silano a modo de ejemplo tales como 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propil-trimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)-polisulfuro con de 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD), o mezclas de los sulfuros con de 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los distintos sulfuros, tal como se describe en más detalle a continuación.

El “peso molecular promedio en peso (M_w)” se determina usando cromatografía de permeación en gel (GPC). Los valores notificados en el presente documento se expresan como pesos equivalentes de poliestireno.

El término “ M_n ”, cuando se usa en el presente documento, 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 entre el número total de moléculas presentes.

El término “ m_z ”, cuando se usa en el presente documento, significa el peso molecular promedio z en g/mol y se determina normalmente mediante equilibrio de sedimentación (ultracentrifugación) y dispersión de luz. En este caso, M_z se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) según métodos que se describen a

continuación. Mz 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 indicación de la cola de alto peso molecular en la resina termoplástica.

"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, dúctil o "gomoso", y se mide en grados Celsius o grados Fahrenheit. La Tg no es lo mismo que la temperatura de fusión. La Tg puede determinarse usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) tal como se da a conocer a continuación en el ejemplo 2.

Los términos "extremos ocupados" y "ocupado terminalmente" se usan indistintamente en el presente documento para referirse a un punto terminal o de extremo de un polímero que tiene un grupo silano ubicado en el punto de extremo o extremo terminal del polímero. Las moléculas de silano de fórmula I pueden estar ubicadas en el punto de extremo o extremo terminal de un polímero de resina, creando un polímero de resina con extremos ocupados u ocupado terminalmente.

El término "colgante" se usa en el presente documento para indicar que la molécula de silano de fórmula I puede injertarse, unirse o copolimerizarse en una posición no terminal de un polímero, es decir, una posición en la estructura principal del polímero, no un punto de extremo, creando una resina polimérica multiderivatizada. Los restos funcionalizados con silano de fórmula I están unidos a posiciones colgantes de un polímero cuando la unidad de cadena de polímero a la que está unido el resto funcionalizado con silano ocupa una posición interna desde cualquiera de los extremos de la estructura principal del polímero, mientras que los restos de silano de ocupación de extremos o de punto de extremo están unidos a la unidad de cadena final en cada extremo del polímero (resina). Los tipos de polímeros adecuados para la funcionalización con silano según los métodos descritos incluyen, pero no se limitan a, 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.

Funcionalización con silano de resinas

Se dan a conocer resinas que están funcionalizadas para incluir moléculas de silano que comprenden diversos apéndices. Las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento poseen diferentes estructuras y pueden fabricarse o sintetizarse usando numerosas metodologías, enfoques y estrategias. Por ejemplo, en las figuras 1A a 1M, se muestran esquemáticamente varias rutas de síntesis posibles para las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento. Es decir, las figuras 1A a 1M proporcionan descripciones esquemáticas de varias realizaciones a modo de ejemplo de estrategias de síntesis para derivar las resinas que contienen silano dadas a conocer en el presente documento.

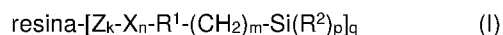
Como ejemplo no limitativo de las mismas, pueden usarse o bien resinas que contienen fenol con funcionalidad colgante en la cadena de la copolimerización con acetoxiestireno o bien monómeros funcionales para proporcionar el material de partida para la funcionalización con silano. Las resinas empleadas como material de partida pueden incluir una o más de las resinas a base de estireno conocidas o resinas de poli(alfa-metil)estireno (AMS), por ejemplo. Otras resinas que se emplean como materiales de partida y que están funcionalizadas según las realizaciones dadas a conocer en el presente documento incluyen cualquiera conocida por un experto, incluidas resinas completamente hidrogenadas, resinas parcialmente hidrogenadas y resinas que no están hidrogenadas. Por ejemplo, las resinas adecuadas conocidas en la técnica y útiles como material de partida para los procesos dados a conocer para fabricar resinas funcionalizadas con silano incluyen, pero no se limitan a, resina termoplástica de monómero puro (PMR), resina termoplástica C5, resina termoplástica C5/C9, resina termoplástica C9, 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 y resina termoplástica de indeno-cumarona (IC).

Como un ejemplo no limitativo adicional de las estrategias de síntesis generales que pueden emplearse para obtener las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer, pueden usarse resinas con extremos ocupados con grupos fenol de extremo en estas mismas reacciones de síntesis, lo que conduce a resinas que tienen uno o múltiples grupos de funcionalización terminales. Como otra realización a modo de ejemplo, pueden hacerse reaccionar grupos fenol en una ruta de síntesis de éter de Williamson seguido por una reacción de anhídridos mixtos para producir resinas que contienen silano como en la figura 1C. También tuvo éxito la reacción de resinas a base de fenol con un silano que contiene anhídrido. Otras estrategias de síntesis producen resinas

funcionalizadas colgantes que pueden producir el grado de funcionalización deseado en posiciones internas.

Las resinas funcionalizadas pueden estar en forma de copolímero de bloques y, alternativamente, pueden aparecer restos de silano de la resina funcionalizada aleatoriamente por todo el polímero, distribuidos más o menos uniformemente por toda la estructura principal de la resina. Es decir, los ejemplos no limitativos de resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento incluyen resinas formadas mediante un método de copolímero de bloque, así como la funcionalización de resinas ya formadas, creando de ese modo una resina que tiene monómeros aleatorios funcionalizados por toda la estructura principal de la resina. Además, las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento pueden sintetizarse partiendo de monómeros de resina, donde los monómeros de resina se hacen reaccionar con restos de silano directamente para formar resina funcionalizada en una etapa, tal como se representa en el esquema 5. Las resinas funcionalizadas también pueden sintetizarse partiendo de resinas completamente formadas, tales como las dadas a conocer en los esquemas 1-4, ejemplos 1 y 2, a continuación.

Las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer en el presente documento poseen la siguiente estructura química general de fórmula I, donde "resina" representa la estructura principal de la resina, tal como se muestra, por ejemplo, en las figuras 1A a 1E y en las figuras 1G a 1M:



en donde Z es un grupo aromático o un grupo alifático que contiene opcionalmente un heteroátomo;

en donde X es oxígeno;

en donde R¹ comprende uno o más de un grupo alifático y/o aromático C₁ a C₁₈ y/o un grupo de unión que comprende un heteroátomo;

en donde cada R² es igual o diferente y se selecciona independientemente de un alcoxilo, ariloxilo, alquilo, arilo C₁ a C₁₈ o H, u OH, y está opcionalmente ramificado, y en donde al menos un R² es alcoxilo, ariloxilo C₁ a C₁₈ o H, u OH;

en donde q es un número entero de al menos 1;

en donde k es 1;

en donde n es un número entero de desde 1 hasta 10;

en donde m es un número entero de desde 0 hasta 10; y,

en donde p es 1, 2 o 3, en donde la resina tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a 10, y

en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea TG de menos de 200 °C.

Normalmente, el ligador de cadena de carbono entre el grupo de heteroátomo R¹ y el grupo silano Si(R²)_p es un grupo metileno, pero también puede usarse un ligador de cadena de carbono más corto o más largo. Se forman uniones uretano mediante reacción de resinas que contienen grupo fenol o hidroxilo con isocianatos a base de silano (isocianato de trietoxisililpropilo) produciendo una resina funcionalizada con la fórmula: resina-OCONH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃. La reacción de resinas a base de fenol o hidroxilo con anhídrido silanos, por ejemplo, anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico, da como resultado la formación de uniones éster formando una resina funcionalizada que tiene la fórmula: resina-O-CO-CH(CH₂COOH)((CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃). También pueden obtenerse uniones éster a la resina a través de esterificación o transesterificación. Pueden derivarse uniones éter con oxígeno a la estructura principal por medio de una síntesis de éter de Williamson de resina-OH directamente con silanos funcionalizados con haluro de alquilo, por ejemplo, Cl-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃, para formar resina-O-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃. Con otros reactivos, tales como cloroacetato de sodio, se requiere modificación posterior después de la síntesis de éter de Williamson para obtener resinas funcionalizadas con silano, por ejemplo mediante la reacción de resina-O-CH₂COOH con cloroformiato de etilo y 3-(aminopropil)trietoxisilano para formar resina-O-CH₂CO-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃. Cualquier copolímero de ácido de colofonia-resina o cualquier resina-COOH puede funcionalizarse con cloroformiato de etilo y 3-(aminopropil)trietoxisilano para formar resina-CO-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃. Por ejemplo, puede obtenerse resina-COOH mediante el injerto de anhídrido succínico sobre estireno o alfa-metilestireno usando un catalizador de ácido de Lewis para formar resina-CO-(CH₂)₂-COOH. La funcionalización adicional produce resina-CO-(CH₂)₂-CO-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃. Puede injertarse anhídrido maleico sobre resinas que contienen insaturación para obtener resina-CO-NH-(CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃ a través de la apertura de anillo del anhídrido con trietoxisililpropilamina.

Los copolímeros podrían incluir cualquier número de otros comonómeros, pero lo más probablemente incluyen o bien una resina de estireno o alfa-metilestireno, o mezclas de los mismos. Una realización preferida es que la

resina incluya estireno y/o alfa-metilestireno, o mezclas de los mismos. La unión de fenol a la resina puede estar en cualquier ubicación en el anillo, tal como e incluidas, para, orto y meta.

5 En una realización típica, Z es un grupo aromático, más normalmente un grupo aromático de 6 miembros. En otra realización típica, Z es un grupo ciclo-alifático saturado o insaturado. Además, la variable Z puede contener uno o más heteroátomos tal como se da a conocer en el esquema presentado en la figura 1F. El heteroátomo puede ser uno o más de oxígeno, azufre y/o nitrógeno.

10 En aún otra realización típica según la invención, X es oxígeno. En una realización, el monómero aromático de vinilo puede ser un estireno o alfa-metilestireno, o mezclas de los mismos. En otra realización, el grupo de unión X que contiene heteroátomos comprende un fenol unido en para, meta u orto, un hidroxilo, una amina, un imidazol, una amida, un ácido carboxílico, un isocianato, un uretano, una urea, una cetona, un anhídrido, un éster, un éter, un tioéter, un sulfóxido, una sulfona, una sulfonamida, un sulfonio, un amonio, una maleimida o ligadores de piridinio para unir covalentemente un grupo silano y/o un éster de carbonato. En aún otra
15 realización, $X_nR^1-(CH_2)_m$ comprende uno o más grupos que contienen un uretano, un éster, un éter, una cetona, una amida y un propilo.

Normalmente, cada R^2 es igual o diferente y se selecciona independientemente de un alcoxilo, ariloxilo, alquilo, arilo C_1 a C_{18} o H, u OH, y está opcionalmente ramificado, y en donde al menos un R^2 es alcoxilo, ariloxilo C_1 a C_{18} o H, u OH.
20

Los grupos que contienen silano injertados sobre las resinas dadas a conocer en el presente documento pueden estar ubicados en los extremos las unidades de resina de polímero, es decir, con extremos ocupados, o distribuidos aleatoriamente a lo largo de la estructura principal del polímero, es decir, en una posición colgante dentro de la resina de polímero, o cualquier combinación de los mismos, es decir, tanto con extremos ocupados como colgante. En una realización de resina funcionalizada con extremos ocupados, la cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina funcionalizada es de desde el 0,001 hasta el 100 % en moles, más comúnmente del 0,1 al 50 % en moles y lo más comúnmente del 0,1 al 30 % en moles, desde el 0,1 hasta el 25 % en moles, del 0,1 al 20 % en moles, del 0,1 al 15 % en moles, del 0,1 al 10 % en moles o del 0,1 al 9 % en moles. En una realización, la cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina es de desde el 0,01 hasta el 30 % en moles.
25
30

En otra realización, el grupo que contiene silano de fórmula I está ubicado en una o más posiciones colgantes dentro del polímero. En tales realizaciones, una cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre las resinas es de desde aproximadamente el 0,0001 hasta aproximadamente el 100 % en moles, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 30 % en moles, de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 50 % en moles o de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 100 % en moles.
35

En otra realización no limitativa, más de un grupo funcional de silano, es decir, $-R^1-(CH_2)_m-Si(R^2)_p$, está unido al mismo grupo ligador X, o R^1 . Los grupos silano en el mismo grupo ligador pueden ser iguales o diferentes. Además, las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento abarcan restos R^1 y X que contienen puntos de ramificación que también pueden contener una o más funcionalizaciones con silano (véase, por ejemplo, el *esquema 3* del ejemplo 1.3, a continuación).
40

Con particularidad, la resina puede tener un peso molecular (M_w) de desde 200 hasta 200.000 g/mol, más comúnmente de 200 a 175.000 g/mol, más comúnmente de 200 a 150.000 g/mol, desde 200 hasta 125.000 g/mol, desde 200 hasta 100.000 g/mol, desde 200 hasta 75.000 g/mol y lo más comúnmente desde 200 hasta 50.000 g/mol. En otra realización típica, la resina tiene un peso molecular de desde 400 g/mol hasta 200.000 g/mol, más comúnmente de 400 a 175.000 g/mol, más comúnmente de 400 a 150.000 g/mol, desde 400 hasta 125.000 g/mol, desde 400 hasta 100.000 g/mol, desde 400 hasta 75.000 g/mol y lo más comúnmente de 400 a 50.000 g/mol. En aún otra realización típica, la resina tiene un peso molecular de desde 400 hasta 25.000 g/mol.
45
50

En otra realización, la resina puede tener cualquier índice de polidispersidad (PDI) de desde 1 hasta 10, de 1 a 9, de 1 a 8, de 1 a 7, de 1 a 6, de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3 o de 1 a 2. En otra realización típica, la resina puede tener cualquier peso molecular o PDI pero debe tener una T_g lo suficientemente baja como para combinarse con formulaciones de caucho a de 150 a 160 °C y debe combinarse con diversos cauchos o mezclas de cauchos y otros aditivos a esta temperatura.
55

En una realización, la resina tiene una temperatura de transición vítrea T_g por debajo de 200 °C. En otra realización, la T_g es inferior a 190 °C, 180 °C, 170 °C, 160 °C, 150 °C, 140 °C, 130 °C, 120 °C, 110 °C, 100 °C, 90 °C, 80 °C, 70 °C, 60 °C, 50 °C, 40 °C, 30 °C, 20 °C, 10 °C, 0 °C, -5 °C, -10 °C, -15 °C, -20 °C, -25 °C o -30 °C. Más particularmente, en una realización, la T_g no es menor de -10 °C. En otra realización, la T_g no es mayor de 70 °C.
60
65

En otra realización, la resina comprende uno o más grupos funcionales terminales $-[Z_k-X_n-R^1-(CH_2)_m-Si(R^2)_p]_q$.

Además, la resina está normalmente funcionalizada con uno o múltiples (q) restos $Z_k-X_n-R^1-(CH_2)_m-Si(R^2)_p$ unidos de manera colgante a una estructura principal de la resina en una estructura aleatoria, segmentada o de bloque. En otra realización, las cadenas laterales tienen los extremos ocupados. En aún otra realización, las cadenas laterales son una mezcla de extremos ocupados y colgantes.

Con particularidad, la resina funcionalizada está unida a una partícula de sílice por medio de una unión Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$. También con particularidad, una molécula de resina funcionalizada está unida a una segunda molécula de resina funcionalizada por medio de una unión Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$. Además, pueden formarse cadenas laterales con puente en las que el grupo Si está unido covalentemente a sí mismo a través de uno, dos o tres grupos R^2 .

En una realización típica, R^1 es $-O-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, $O-CO-R^3-(CH_2)_2-$, $-O-CH_2-R^3-(CH_2)_2-$, $-CO-R^3-(CH_2)_2-$, $-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, o una mezcla de los mismos, y R^3 es una cadena de carbono C_1 a C_8 alifática o aromática, opcionalmente ramificada, y/o que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos. Preferiblemente, R^3 es una cadena de carbono C_1 a C_8 alifática o aromática.

En la fórmula I general, n puede ser un número entero de desde 1 hasta 10, de 1 a 9, de 1 a 7, de 1 a 6, de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3 o de 1 a 2. Además, la variable m puede ser cualquier número entero de desde 0 hasta 10, de 1 a 10, de 2 a 10, de 3 a 10, de 4 a 10, de 5 a 10, de 6 a 10, de 7 a 10, de 8 a 10 o de 9 a 10. Las variables n y m pueden estar separadas por cualquier intervalo de números enteros entre estos también, tal como de 1 a 2, de 2 a 3, de 3 a 4, de 4 a 5, de 5 a 6, de 6 a 7, de 7 a 8, de 8 a 9 o de 9 a 10, o cualquier otro intervalo en los mismos. Particularmente, m puede ser de desde 0 hasta 3, desde 1 hasta 3 o desde 2 hasta 3.

La fórmula I abarca varias realizaciones preferidas. Como ejemplo, unas cuantas realizaciones no limitativas de la resina funcionalizada comprenden las siguientes estructuras:

resina- $[Z_k-CH_2-Si(R^2)_p]_q$ (ejemplo de referencia),

resina- $[Z_k-O-CO-R-(CH_2)_2-CH_2-Si(R^2)_p]_q$

resina- $[Z_k-O-CH_2-R-(CH_2)_2-CH_2-Si(R^2)_p]_q$

resina- $[Z_k-CO-(CH_2)_2-CH_2-Si(R^2)_p]_q$ (ejemplo de referencia),

resina- $[Z_k-CO-NH-R-(CH_2)_2-CH_2-Si(R^2)_p]_q$ (ejemplo de referencia),

donde Z es un grupo que contiene aromático o alifático y el número de uniones de silano, y "q" puede ser cualquier número entero de al menos 1, pero normalmente es de 1 a 20, de 1 a 19, de 1 a 18, de 1 a 17, de 1 a 16, de 1 a 15, de 1 a 14, de 1 a 13, de 1 a 12, de 1 a 11, de 1 a 10, de 1 a 9, de 1 a 8, de 1 a 7, de 1 a 6, de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3 o de 1 a 2, y donde los grupos funcionales de silano están unidos en el extremo o colgantes en la cadena de resina, o una mezcla de los mismos. En estas realizaciones, k puede ser un número entero de 0 o 1.

Otras realizaciones no limitativas de resinas funcionalizadas pueden incluir, por ejemplo, las siguientes estructuras:

resina- $[Z_k-O-CH_2CO-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$,

resina- $[Z_k-O-CO-CH(CH_2COOH)-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$,

resina- $[Z_k-CO-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$ (ejemplo de referencia),

resina- $[Z_k-CO-(CH_2)_2-CO-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$ (ejemplo de referencia),

resina- $[Z_k-O-CO-NH-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$,

resina- $[Z_k-O-(CH_2)_3-Si(OCH_2CH_3)_3]_q$.

donde Z es un grupo que comprende un grupo alifático o aromático, por ejemplo una estructura de anillo de estireno o benceno o alternativamente que contiene una cadena alifática C_1 a C_{18} , y donde el número de uniones de silano "q" puede ser cualquier número pero normalmente de 1 a 20, de 1 a 19, de 1 a 18, de 1 a 17, de 1 a 16, de 1 a 15, de 1 a 14, de 1 a 13, de 1 a 12, de 1 a 11, de 1 a 10, de 1 a 9, de 1 a 8, de 1 a 7, de 1 a 6, de 1 a 5, de 1 a 4, de 1 a 3 o de 1 a 2, unidos en el extremo, o colgantes en la cadena de resina, o una mezcla de los mismos. En estas realizaciones, k puede ser un número entero de 0 o 1.

Ejemplos de referencia adicionales no limitativos a modo de ejemplo para las resinas funcionalizadas con silano

dadas a conocer poseen la siguiente estructura general: resina-[Z_k-X_n-R¹-(CH₂)_m-Si(R²)_p]_q:

resina-Z_k-SO₂NH-(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

5 resina-Z_k-SONH -(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

resina-Z_k-S-(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

resina-Z_k-SO-(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

10 resina-Z_k-SO₂-(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

resina-(Z_k(COO-R-(CH₂)₂-Si(OCH₂CH₃)₃))_q-resina,

15 resina-[Z_k(COO(CH₂)₂OCOC(COCH₃)N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃)]₄-resina,

resina-Z_k-SO₂NH-(CH₂)₂-CH₂-Si(OCH₂CH₃)₃,

resina-Z_k-Ph-O-Si(OCH₂CH₃)₃.

20 Pueden obtenerse estructuras de silano a modo de ejemplo adicionales y, de ese modo, proporcionar resinas funcionalizadas con silano adicionales, que resultan de la química sol-gel con hidrólisis o sustitución de Si(R)²_p con Si(OH)_n, donde n es un número entero de desde 1 hasta 3 para uno o más de los grupos R² del silano. Después de la hidrólisis, puede producirse la condensación de dos grupos Si(OH)_n cualesquiera para formar
25 estructuras de Si-O-Si que unen resina con resina, resina con otros silanos comerciales, resina con grados de caucho funcionalizados o resina con carga. El grupo R² en -Si(R²)_p puede seleccionarse, por ejemplo, como un ligador que contiene heteroátomo o de cadena de carbono a otra resina similar, un ligador a otro tipo de resina funcionalizada con silano, un ligador a un silano de molécula pequeña adicional o un polisulfuro de silano, puede usarse, por ejemplo, tetrasulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (por ejemplo, Si69®, Evonik Industries AG, Essen, Alemania) o disulfuro de bis[3-(triethoxisilil)propilo] (por ejemplo, Si266®, Evonik Industries AG, Essen, Alemania),
30 una unión a una partícula de carga o una unión a un grado de caucho funcionalizado. Estas estructuras a modo de ejemplo no limitativas incluyen enlaces Si-O-Si. Es posible cualquier combinación conocida de resina condensada con resina, es decir, son posibles la formación de enlaces entre cadenas entre dos grupos que contienen silano diferentes y/o formación de enlaces intracatenarios dentro del mismo grupo que contiene silano,
35 resina con otro silano, resina con grado de caucho funcionalizado o resina a estructuras de carga mediante lo cual Si(OH) se condensa con Si-O-Si para conectar dos grupos que contienen Si. En otra realización, las resinas funcionalizadas pueden incluir un grupo aromático (Ar) como grupo Z, por ejemplo, dando como resultado las estructuras resina-Ar-O-R¹-(CH₂)_m-Si(R²)_p o resina-Ar-CO-R¹-(CH₂)_m-Si(R²)_p.

40 En otra realización no limitativa, X es un átomo de oxígeno y el grupo fenol procede de la síntesis de resina con fenol como reactivo de terminación de cadena, o del uso de comonomero de acetoxiestireno para derivar resinas que contienen hidroxiestireno. La unión del grupo carbonilo (C=O) puede proceder, por ejemplo, de un grupo injertado sobre un estireno o alfa-metilestireno usando anhídrido succínico, u otro anhídrido y un catalizador ácido de Lewis,
45 tal como cloruro de aluminio.

Composiciones que comprenden resinas funcionalizadas con silano

Las resinas funcionalizadas descritas anteriormente pueden incorporarse en diversas composiciones químicas con numerosas aplicaciones. Las composiciones químicas son, por ejemplo, emulsiones a base de disolventes, a
50 base de agua, 100 % de sólidos o composiciones/adhesivos de fusión en caliente. Por ejemplo, los polímeros de alcoxisilano de bajo peso molecular (Mw < 30000) pueden combinarse con otros polímeros. Más específicamente, en una realización, pueden combinarse diversos polímeros y elastómeros termoplásticos, tales como compuestos de acetato de vinilo-etileno (EVA) o poli(acetato de vinilo-etileno) (PEVA), diversas poliolefinas y alfa-poliolefinas, poliolefinas listas para reactores, poliolefinas termoplásticas, elastómeros (tales como caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR) y caucho natural), poliésteres, copolímeros de bloque de
55 estireno, compuestos acrílicos y acrilatos con las resinas funcionalizadas dadas a conocer. A continuación se proporcionan varios ejemplos no limitativos de cómo las resinas funcionalizadas dadas a conocer pueden incorporarse en diversos productos para conferir a estos productos propiedades beneficiosas y útiles que no estaban disponibles anteriormente.

60 En una realización, la resina funcionalizada se combina con un polímero de alcoxisilano de bajo peso molecular que puede usarse como aditivo que va a usarse del mismo modo que se usaría un polímero de bajo peso molecular típico. La presencia de las resinas funcionalizadas dadas a conocer en el presente documento en una composición con un polímero de alcoxisilano de bajo peso molecular mejora la procesabilidad (mayor índice de
65 flujo de la masa fundida, menor viscosidad) y promueve la adhesión. El polímero de alcoxisilano de bajo peso molecular reacciona además después del procesamiento, dando como resultado un polímero reticulado que

aumenta el rendimiento de un artículo final que incorpora una resina combinada de este tipo con respecto a la resistencia a la temperatura y la resistencia química. Si el polímero que está modificándose tiene funcionalidad alcoxisilano, el polímero de bajo peso molecular puede injertarse al polímero que está modificándose además de reticularse consigo mismo. Además, la capacidad de reaccionar adicionalmente es beneficiosa en sistemas con cargas (partículas, fibras, etc.) donde el alcoxisilano se une químicamente a grupos superficiales de las diversas cargas.

En otra realización, un copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (por ejemplo, Kraton® G1650, Kraton Polymers U.S., LLC, Houston, TX, EE. UU.) se combina/procesa con aproximadamente un 20 % en peso de un poliestireno funcionalizado con alcoxisilano a una temperatura por debajo de la activación de la hidrólisis y la reticulación del alcoxisilano. La combinación puede incluir opcionalmente otros aditivos, tales como, por ejemplo, polímeros termoplásticos, aceites y cargas. Después de procesarlo para dar un artículo (película, fibra, perfil, junta, cintas PSA, mangos moldeados, selladores, etc.), el artículo se expone a temperaturas suficientes para inducir la hidrólisis y la posterior reacción del alcoxisilano. Para aplicaciones de elastómeros termoplásticos como películas, perfiles de fibra y juntas, hay una mejora en la deformación por compresión a alta temperatura y en la resistencia química. Para aplicaciones de cinta, la reticulación química puede desencadenarse del mismo modo con un aumento en la resistencia al cizallamiento, la temperatura de fallo adhesivo por cizallamiento y la resistencia química.

En otra realización, se dan a conocer artículos de higiene desechables que comprenden un adhesivo que comprende las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer que presentan una fuerza adhesiva y fuerza cohesiva mejoradas mediante valores mejorados en las pruebas de adhesión al pelado de la construcción laminada, adhesión al pelado mejorada después del envejecimiento a temperatura corporal, fluencia reducida de hebras elásticas con el tiempo y estabilidad del núcleo mejorada en un artículo de higiene final, en comparación con tales artículos sin las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer. Dichos artículos poseen resistencia química y propiedades de barrera mejoradas, particularmente con respecto a la exposición a fluidos tales como fluidos corporales.

Las composiciones de polímero 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 desde 2 hasta aproximadamente 12 átomos de carbono, o desde 2 hasta aproximadamente 8 átomos de carbono. Los ejemplos no limitativos de olefinas adecuadas incluyen etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 2-metil-i-propeno, 3-metil-i-penteno, 4-metil-i-penteno, 5-metil-i-hexeno y combinaciones de los mismos. Las poliolefinas adecuadas adicionales incluyen, pero no se limitan a, 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 de olefina y una cantidad menor de uno o más monómeros distintos de olefina, tales como monómeros de vinilo que incluyen acetato de vinilo o un monómero de dieno, EPDM y similares. Generalmente, un copolímero de poliolefina incluye menos de aproximadamente el 30 por ciento en peso de un monómero distinto de olefina, menos del 20 por ciento en peso o menos de aproximadamente el 10 por ciento en peso de un monómero distinto de olefina. Están disponibles comercialmente polímeros y copolímeros de poliolefina de fuentes que incluyen, pero no se limitan a, Chevron, Dow Chemical, DuPont, Exxon Mobil, REXtac, LLC, Ticona y Westlake Polymer bajo diversas designaciones.

La migración y volatilización de componentes de bajo peso molecular de resinas termoplásticas actualmente disponibles comercialmente usadas para modificar compuestos elastoméricos tales como adhesivos, compuestos de elastómero termoplástico (TPE), compuestos de moldeo, masillas, etc. provocan la liberación de olores desagradables, compuestos volátiles, empañamiento, defectos del producto, reducción de la fuerza cohesiva del producto, reducción de la adherencia y degradación del rendimiento con el tiempo.

Las composiciones de TPE que incorporan las resinas funcionalizadas con silano o modificadas descritas en el presente documento se forman en algunas realizaciones para dar una variedad de artículos, tal como entienden bien los expertos habituales en la técnica. Por ejemplo, las composiciones de TPE se reprocesan, tal como prensándose, moldeándose por compresión, moldeándose por inyección, calandrándose, termoformándose, moldeándose por soplado o extruyéndose para dar artículos finales y realizaciones de los mismos. Cuando se reprocesan composiciones de TPE, la composición generalmente se calienta hasta una temperatura de al menos el punto de reblandecimiento o fusión del componente termoplástico de la composición de TPE con el fin de facilitar la formación adicional de 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 divulgación.

Cualquier polímero conocido en la técnica puede mezclarse con las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento para crear composiciones útiles en diversos productos finales tales como adhesivos, descritos en el presente documento. Por ejemplo, en una realización, los TPE incluyen, pero no se limitan a, combinaciones y aleaciones termoplásticas/elastoméricas de copolímeros de bloque, tales como copolímeros de bloque estirénicos (TPE-S), polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno y elastómeros de poliolefinas termoplásticas fabricadas en reactores. Los copolímeros de bloque incluyen, pero no se limitan a,

- 5 copolímero de bloque estirénico, copolímero de bloque de olefina, copolímero de bloque de copoliéster, copolímero de bloque de poliuretano y copolímero de bloque de poliamida. Las combinaciones y aleaciones termoplásticas/elastoméricas incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas termoplásticas y vulcanizados termoplásticos. En algunas realizaciones, se combinan TPE de dos fases con las resinas termoplásticas modificadas dadas a conocer en estas aplicaciones de uso final descritas en el presente documento. Los copolímeros de TPE-S incluyen, pero no se limitan a, copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloque de estireno-etileno-etileno/propileno-estireno (SEEPS) y copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS).
- 10 Es decir, las resinas de silano modificadas dadas a conocer se usan en algunas realizaciones para modificar las propiedades de las composiciones de elastómero termoplástico (TPE). Por tanto, las realizaciones incluyen composiciones de TPE que comprenden al menos un elastómero termoplástico y al menos una resina de silano modificada. Las versiones anteriores de TPE son cauchos termoestables que también pueden utilizarse en tales composiciones. Se sabe que los TPE se usan ampliamente en diversas industrias para modificar las propiedades
- 15 de termoplásticos rígidos, confiriendo mejoras en la resistencia al impacto. Esto es bastante común para productos en láminas y TPE de moldeo en general. Por tanto, la adición de las resinas de silano modificadas descritas en el presente documento a estas composiciones confiere propiedades excelentes adicionales a estas composiciones y sus usos finales convencionales.
- 20 Las composiciones de TPE que comprenden las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer incorporan cualquier TPE conocido en la técnica. En una realización, los TPE incluyen al menos uno o una combinación de copolímeros de bloque, combinaciones termoplásticas/elastoméricas y aleaciones de los mismos, polímeros y elastómeros de poliolefina catalizados por metaloceno y elastómeros de poliolefina termoplásticos fabricados en reactor. Los copolímeros de bloque incluyen, pero no se limitan a, copolímero de bloque estirénico, copolímero
- 25 de bloque de copoliéster, copolímero de bloque de poliuretano y copolímero de bloque de poliamida. Las combinaciones y aleaciones termoplásticas/elastoméricas útiles en tales composiciones incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas termoplásticas y vulcanizados termoplásticos.
- 30 Diversos tipos de TPE conocidos, tales como copolímeros de bloque y combinaciones y aleaciones termoplásticas/elastoméricas, se conocen como sistemas de dos fases. En tales sistemas, una fase termoplástica dura se acopla mecánica o químicamente con una fase elastomérica blanda, lo que da como resultado un TPE que tiene las propiedades combinadas de las dos fases.
- 35 Los copolímeros de bloque estirénicos (TPE-S) se basan en un copolímero de bloque de dos fases con segmentos duros y blandos. Los copolímeros de bloque estirénicos a modo de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloque de estireno-etileno-etileno/propileno-estireno (SEEPS), copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS). Se sabe que el estireno-butadieno-estireno se incorpora comúnmente en composiciones para uso en calzado, adhesivos, modificación de betún y sellos y empuñaduras de especificación inferior, donde la resistencia a productos químicos y al envejecimiento no es un
- 40 objetivo del uso final. Los productos Monoprene®, Tekron® y Elexar® de Teknor Apex Company (Pawtucket, RI, EE. UU.) son ejemplos de compuestos de TPE-S completamente formulados que son copolímeros de bloque estirénicos hidrogenados. El copolímero de bloque de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS) está disponible en Kuraray Co., Ltd, Tokio, Japón. El copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno
- 45 (SEBS) está disponible comercialmente de Kraton Performance Polymers.
- 50 La tabla 1 presenta las mejoras de rendimiento esperadas a partir de la incorporación de resinas funcionalizadas con silano en diversas aplicaciones donde tales atributos probablemente sean ventajosos. La "X" mayúscula en la tabla 1 indica un atributo que probablemente puede lograrse mediante la incorporación de las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer en el presente documento en las composiciones indicadas y que son deseables en cada aplicación.

Tabla 1

Aplicaciones	Atributos												
		Fuerza adhesiva	Fuerza cohesiva	Procesabilidad mejorada	Resistencia térmica	Compatibilidad con sistemas con cargas	Resistencia química	Propiedades de barrera	Resistente al fuego	Amortiguación de ruidos y vibraciones	Estabilidad dimensional	Propiedades eléctricas diferentes	Propiedades absorbentes de la radiación diferentes
Compuestos de TPE		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Adhesivos sensibles a la presión		X	X	X	X	X	X		X	X		X	X
Desechable (higiene, particularmente adhesivos elásticos)		X	X	X			X	X					
Adhesivos de embalaje		X	X	X	X		X						
Adhesivos de laminación		X	X	X	X		X	X				X	X
Recubrimientos/adhesivos de termosellado		X	X	X	X		X	X					
Selladores/juntas		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Cera para colada a la cera perdida				X	X	X					X		
Adhesivos estructurales		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Adhesivos cementosos		X	X	X	X	X	X	X		X	X		X
Apresto textil (tejido, no tejido)		X	X	X	X		X		X				

- 5 Las aplicaciones de modificación de polímeros para elastómeros termoplásticos que usan las resinas funcionalizadas con silano descritas incluyen, pero no se limitan a, aplicaciones para techos (especialmente modificadores de asfalto en techos de betún modificado), membranas/compuestos impermeabilizantes, contrapisos, compuestos de relleno/inundación de cables, masillas y selladores, compuestos/combinaciones de polímeros, películas, por ejemplo, películas adhesivas, películas de TPE y similares, artículos moldeados, aditivos de caucho/coadyuvantes de procesamiento, respaldo de alfombras, por ejemplo, precapa de alto
- 10 rendimiento, compuestos termoplásticos y similares, alambres y cables, herramientas eléctricas y manuales, empuñaduras para bolígrafos, cubiertas de bolsas de aire, empuñaduras y mangos, sellos y artículos laminados, por ejemplo, laminación de papel, activado con agua, engomado por fusión en caliente, cinta reforzada con malla y similares. Cuando las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento se incorporan en tales aplicaciones de uso final, la resina funcionalizada con silano es, en algunos casos, la única resina en la
- 15 composición. En otras realizaciones, la resina funcionalizada con silano se combina con otras resinas, elastómeros/polímeros y/o aditivos. En tales realizaciones de uso final, las composiciones mencionadas anteriormente comprenden al menos el 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 y/o no más del 99, 95, 90, 85, 80, 75, 70 o 65 por ciento en peso de al menos una resina funcionalizada con silano.
- 20 Por tanto, otras realizaciones incluyen adhesivos usados en embalaje, ensamblaje de productos, carpintería, montaje de automóviles y otras aplicaciones que se componen de acetato de vinilo-etileno, acrilato de etilenbutilo, poliolefinas semicristalinas catalizadas de sitio único (metaloceno), polialfa-olefinas amorfas tales como polímeros catalizados por Ziegler-Natta, compuestos acrílicos y copolímeros de bloque de estireno. Estos productos pueden presentar una resistencia adhesiva y cohesiva mejorada tal como se mide mediante pruebas

- de temperatura de fallo de adhesión al pelado (PAFT), pruebas de desgarro de fibras, pruebas de pelado en estructuras adheridas, pruebas de temperatura de fallo de adhesión al cizallamiento (SAFT), prueba del loPP (Institute of Packaging Professionals) T-3006 Resistencia al estrés térmico de adhesivos de fusión en caliente y poder de retención al cizallamiento. Dichas realizaciones adhesivas que comprenden las resinas funcionalizadas
- 5 dadas a conocer pueden presentar una resistencia térmica mejorada, como se demuestra por pruebas de adhesión al desgarro o pelado de fibras a temperaturas elevadas, tales como 60 °C. Puede mostrarse una resistencia química mejorada mediante una degradación reducida de la resistencia adhesiva y cohesiva después de la exposición a productos químicos seleccionados.
- 10 Las composiciones que comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer pueden actuar como barreras para la migración de plastificantes, tal como se demuestra por las características de adhesión a lo largo del tiempo, en comparación con composiciones que no incluyen las resinas funcionalizadas dadas a conocer, particularmente después del envejecimiento por calor, tal como se demuestra por cualquiera de los métodos de prueba anteriores: PAFT, SAFT, pelado, desgarro de fibras y poder de retención al cizallamiento a y por encima
- 15 de la temperatura ambiente. De manera similar, dichas composiciones se adhieren bien a superficies difíciles o a sustratos con componentes migratorios (por ejemplo, coadyuvantes de deslizamiento o plastificantes), tal como se demuestra por las pruebas de adhesión enumeradas anteriormente, en comparación con adhesivos que no contienen las resinas funcionalizadas dadas a conocer.
- 20 Las composiciones de cera para colada a la cera perdida que comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer poseen una reología excelente para una producción constante de piezas, tal como se demuestra por la reología de la composición (curvas de tensión-deformación). El rendimiento sobresaliente en la estabilidad dimensional de la composición de colada de cera y la estabilidad de la composición de colada durante la fabricación del molde se evidencian por tolerancias mejoradas en el producto colado.
- 25 En otra realización, las composiciones que comprenden las resinas funcionalizadas incluyen recubrimientos y adhesivos termosellados que presentan una excelente resistencia al calor según pruebas de adhesión al pelado a temperaturas cercanas y superiores a las temperaturas de sellado usando la norma ASTM F88.
- 30 En una realización adicional, se dan a conocer composiciones selladoras que comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer que presentan un empañamiento reducido de las ventanas selladas después del envejecimiento en comparación con el rendimiento de selladores que no comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer.
- 35 La excelente estabilidad estructural de los selladores y juntas y otros materiales a base de caucho que comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer se evidencia mediante mediciones de estabilidad dimensional después de la compresión o el alargamiento, en comparación con selladores y juntas y otros materiales a base de caucho que no comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer.
- 40 La mejora de la amortiguación de vibraciones y sonidos puede medirse mediante la norma ASTM E756 para selladores, juntas, adhesivos estructurales, adhesivos cementosos, bituminosos y asfálticos, compuestos de elastómero termoplástico (TPE) y adhesivos sensibles a la presión.
- 45 También se proporcionan composiciones tales como masillas que contienen betún, asfalto o materiales similares, que contienen las resinas funcionalizadas dadas a conocer. Tales composiciones tienen una viscosidad más baja que las composiciones que no comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer, lo que permite de ese modo un procesamiento más fácil, al tiempo que presentan una excelente adhesión a componentes agregados, cargas y sustratos, tales como piedra o cemento, tal como se demuestra por las pruebas de tracción en muestras de piedra o cemento adheridas. Estas masillas encuentran aplicación en la producción de plataformas de
- 50 puentes, suelos, construcción de carreteras y techos.
- En otra realización, se proporcionan adhesivos sensibles a la presión (PSA, cintas, etiquetas, películas protectoras de gráficos, películas para ventanas) que comprenden las resinas funcionalizadas dadas a conocer.
- 55 Un problema asociado con los adhesivos sensibles a la presión (PSA) basados en combinaciones elastoméricas pegajosas es la difusión y migración de agentes de pegajosidad y otras especies desde la composición de adhesivos o los componentes del artículo hacia la superficie o el sustrato. Como resultado, la superficie o el sustrato pueden mancharse con el tiempo y la construcción puede perder algo de adherencia. Esta migración o sangrado de algunos o todos los componentes de un adhesivo, película compuesta u otra composición que
- 60 comprende resinas termoplásticas también puede dejar un residuo en la superficie unida tras la retirada, tal como con películas protectoras, o puede provocar contaminación superficial no deseada, irritación de la piel, etc. Más críticos para las aplicaciones adhesivas, compuestos que comprenden resinas termoplásticas o películas multicapa, la migración o "sangrado" de componentes químicos hacia las superficies de contacto unidas, por ejemplo, adhesivo-sustrato o película-adhesivo-no tejido, puede provocar una reducción o eliminación inmediata o retardada de la fuerza de unión, daño al artículo adherido o laminado y/o reducción de la adhesión con el envejecimiento.
- 65

- Las composiciones mencionadas anteriormente que comprenden las resinas termoplásticas funcionalizadas con silano en algunas realizaciones comprenden además al menos un polímero y de aproximadamente el 0 a aproximadamente el 75 % en peso de resina fijadora termoplástica no modificada. En otra realización, la composición de adhesivos comprende al menos un elastómero termoplástico y al menos una resina termoplástica, además de la resina funcionalizada con silano. El elastómero termoplástico puede ser, por ejemplo, uno o más de copolímeros de bloque estirénicos hidrogenados y/o no hidrogenados que incluyen, pero no se limitan a, copolímero de bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), copolímero de bloque de estireno-[etileno-(etileno/propileno)]-estireno (SEEPS) y/o copolímero de bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS). En otra realización, las composiciones de adhesivos descritas en el presente documento presentan 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 el presente documento, las composiciones de adhesivos pueden comprender al menos el 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o 60 y/o no más del 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 el 10, 20, 30 o 40 y/o no más del 90, 80, 70 o 55 por ciento en peso de al menos un componente de polímero. Los componentes de polímero a modo de ejemplo de las composiciones dadas a conocer incluyen, pero no se limitan a, copolímero de etileno y acetato de vinilo, copolímero de etileno y acrilato de n-butilo, copolímero de etileno y acrilato de metilo, poliéster, neopreno, compuestos acrílicos, uretano, poli(acrilato), copolímero de etileno y ácido acrílico, poliéter éter cetona, poliamida, copolímeros de bloque estirénicos, copolímeros estirénicos aleatorios, copolímeros de bloque estirénicos hidrogenados, copolímeros de estireno y butadieno, caucho natural, poliisopreno, poliisobutileno, polipropileno atáctico, polietileno que incluye polipropileno atáctico, polímeros de etileno-propileno, polímeros de propileno-hexeno, polímeros de etileno-butenos, polímeros de etileno y octeno, polímeros de propileno-butenos, 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 bicíclica (conocido como "EPDM"), copolímeros de bloque a base de isopreno, copolímeros de bloque a base de butadieno, copolímeros de acrilato tales como copolímero de etileno y ácido acrílico, caucho de butadieno y acrilonitrilo y/o poli(acetato de vinilo).
- Las composiciones dadas a conocer en el presente documento, en diversas realizaciones, contienen polímero, resina fijadora y otros aditivos tales como, pero sin limitarse a, aceites, ceras, plastificantes, antioxidantes y cargas, dependiendo de 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 polímero, resina fijadora y/u otros aditivos por 100 partes de resina termoplástica modificada. Por ejemplo, en una realización, las composiciones dadas a conocer en el presente documento contienen de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 partes de elastómero por 100 partes de resina funcionalizada con silano.
- Tal como se indicó anteriormente, en algunas realizaciones, las composiciones descritas comprenden aditivos particularmente adecuados para una aplicación de uso final específica. Por ejemplo, si se pretende que el adhesivo sirva como adhesivo de embalaje de fusión en caliente, tal como se indicó anteriormente, entonces, en esta realización, la composición comprenderá además una cera. En algunas realizaciones, la composición de adhesivos comprende al menos el 1, 2, 5, 8 o 10 y/o no más del 40, 30, 25 o 20 por ciento en peso de al menos una cera. En otra realización, las composiciones descritas en el presente documento comprenden de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 40, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30, de aproximadamente el 8 a aproximadamente el 25 o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20 por ciento en peso de al menos una cera. Las ceras adecuadas incluyen, sin limitación, cera microcristalina, cera de parafina, ceras producidas mediante procesos de Fischer-Tropsch, cera vegetal, ceras funcionalizadas (maleadas, fumaradas 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 de polímero.
- En realizaciones de composición de adhesivos sensibles a la presión (PSA), tales como adhesivos usados en cintas, masillas y etiquetas, y en aplicaciones no tejidas de las composiciones de adhesivos descritas, se añaden diversos aceites a las composiciones de adhesivos. En una realización, la composición de adhesivos comprende al menos aproximadamente el 1, 2, 5, 8 o aproximadamente el 10 y/o no más de aproximadamente el 40, 30, 25 o aproximadamente el 20 por ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. En otra realización de composiciones de adhesivos sensibles a la presión, las composiciones de adhesivos comprenden de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 40, de aproximadamente el 5 a aproximadamente el 30, de aproximadamente el 8 a aproximadamente el 25 o de aproximadamente el 10 a aproximadamente el 20 por

ciento en peso de al menos un aceite de procesamiento. Los aceites de procesamiento incluyen, pero no se limitan a, aceites minerales, aceites nafténicos, aceites paraafínicos, 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 adhesivos sensibles a la presión. En otra forma de realización, la composición de adhesivos descrita no comprende aceites de procesamiento.

En otra realización de las composiciones, se añaden uno o más plastificantes a las composiciones de adhesivos, tales como, pero sin limitarse a, ésteres de ftalato tales como, por ejemplo, ftalato de dibutilo y ftalato de dioctilo, benzoatos, tereftalatos y parafinas cloradas. En una realización, las composiciones de adhesivos descritas comprenden al menos aproximadamente el 0,5, 1, 2 o aproximadamente el 3 y/o no más de aproximadamente el 20, 10, 8 o aproximadamente el 5 por ciento en peso de al menos un plastificante. En otra realización, las composiciones de adhesivos comprenden de aproximadamente el 0,5 a aproximadamente el 20, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 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 funcionalizadas con silano comprenden además al menos aproximadamente el 0,1, 0,5, 1, 2 o aproximadamente el 3 y/o no más de aproximadamente el 20, 10, 8 o aproximadamente el 5 por ciento en peso de al menos un antioxidante. Cualquier antioxidante conocido por un experto habitual en la técnica puede usarse en las composiciones de adhesión dadas a conocer en el presente documento. Los ejemplos no limitativos de antioxidantes adecuados incluyen antioxidantes a base de aminas tales como alquildifenilaminas, fenil-naftilamina, fenil-naftilamina sustituida con alquilo o aralquilo, p-fenilendiaminas alquiladas, tetrametil-diaminodifenilamina 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; tetra kis [(metilen(3,5-di-t-butil-4-hidroxihidrocinnamato)]metano, tal como IRGANOX® 1010 (BASF Corp., LA, EE. UU.); octadecil-3,5-di-t-butil-4-hidroxicinnamato, tal como IRGANOX® 1076 (BASF Corp., LA, EE. UU.) y combinaciones de los mismos. Cuando se usa, la cantidad del antioxidante en la composición puede ser de desde aproximadamente más del 0 hasta aproximadamente el 1 % en peso, desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 0,75 % en peso o desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 0,5 % en peso del peso total de la composición. En otra realización de este tipo, las composiciones de adhesivos comprenden de aproximadamente el 0,1 a aproximadamente el 20, de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 10, de aproximadamente el 2 a aproximadamente el 8 o de aproximadamente el 3 a aproximadamente el 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, pero sin limitarse a, negro de humo, carbonato de calcio, arcilla y otros silicatos, óxido de titanio y óxido de zinc. En otra realización de las composiciones descritas, las composiciones comprenden al menos aproximadamente el 10, 20, 30 o aproximadamente el 40 y/o no más de aproximadamente el 90, 80, 70 o aproximadamente el 55 por ciento en peso de al menos una carga. En una realización adicional, las composiciones comprenden de aproximadamente el 1 a aproximadamente el 90, de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 80, de aproximadamente el 30 a aproximadamente el 70 o de aproximadamente el 40 a aproximadamente el 55 por ciento en peso de al menos una carga. En algunas realizaciones, se añade sílice como carga, además de, o en lugar de, los silicatos que se encuentran presentes en la arcilla y las cenizas volantes. Es decir, se fabrica sílice, es decir, una combinación de sílice y oxígeno (SiO₂) mediante métodos conocidos y está disponible comercialmente en forma pura o relativamente pura como un polvo blanco. La sílice, comúnmente formada por precipitado, es una forma amorfa cristalina sintética de dióxido de silicio, derivada de arena de cuarzo. En algunas realizaciones, tales sílice y silicatos se añaden a las composiciones como cargas. La sílice, además de los organosilanos usados como agentes de acoplamiento, se incorpora comúnmente en composiciones de caucho que se usan para fabricar productos tales como sellos, cables, perfiles, correas y mangueras. Cuando se usan juntos, tanto sílice sintética (pura) como carga, como los organosilanos presentes como agentes de acoplamiento, se crea un sistema de sílice-silano que se emplea o se incorpora comúnmente en productos de caucho industriales que requieren un alto refuerzo combinado con la posibilidad de fabricar productos blancos o coloreados. En tales contextos y realizaciones, se incorpora sílice como carga para mejorar la resistencia al desgarro y, en algunas realizaciones, los sistemas de sílice-silano reducen la acumulación de calor. (Véase Uhrland, S., "Silica", en Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, John Wiley & Sons, Inc., 2006). Por el contrario, las arcillas se componen de minerales de arcilla de un tamaño de partícula fino y son esencialmente combinaciones de sílice, alúmina y agua para crear silicatos de aluminio hidratados con elementos alcalinos y alcalinotérreos asociados. Tales arcillas son una materia prima que se encuentra en depósitos de arcilla de composición y tamaño de grano variables. Las arcillas se usan comúnmente como cargas en selladores y adhesivos. Por ejemplo, se incorporan bentonitas de sodio en selladores como cargas que confieren impedancia al agua debido a su alta capacidad de hinchamiento e impiden el movimiento del agua. Las arcillas incorporadas en adhesivos se encuentran en algunos casos en forma de atapulgita, que mejora la viscosidad bajo cizallamiento. En otras realizaciones, la incorporación de carga de caolín puede tener un impacto sobre la viscosidad de la composición. Por tanto, las arcillas tienen presentes en su interior diversos silicatos de aluminio

hidratados que son diferentes y distinguibles de la sílice sintética, y en algunas realizaciones también se incorporan en las composiciones descritas como carga. (Véase, Id., Murray, H.H., "Clays, Uses" y "Clays, Survey").

5 Además, están presentes otras resinas fijadoras en diversas realizaciones de las composiciones descritas, que están opcionalmente presentes en forma de combinaciones físicas. Las resinas fijadoras 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 de hidrocarburos C5 modificadas aromáticamente, resinas de hidrocarburos C9, resinas de monómero puro, por ejemplo, copolímeros de estireno con alfa-metilestireno, viniltolueno, para-metilestireno, indeno y metilindeno, resinas DCPD, resinas a base de/que contienen dicitropentadieno, resinas a base de/que contienen ciclopentadieno, resinas de terpeno, resinas terpenofenólicas, resinas de terpenoestireno, ésteres de colofonia, ésteres de colofonias modificadas, resinas líquidas de colofonias total o parcialmente hidrogenadas, ésteres de colofonias total o parcialmente hidrogenadas, resinas de colofonias modificadas total o parcialmente hidrogenadas, alcoholes de colofonia total o parcialmente, resinas C5 total o parcialmente hidrogenadas, resinas C5/C9 total o parcialmente hidrogenadas, resinas DCPD total o parcialmente hidrogenadas, resinas a base de/que contienen dicitropentadieno total o parcialmente hidrogenadas, resinas a base de/que contienen ciclopentadieno total o parcialmente hidrogenadas, resinas C5 modificadas aromáticamente total o parcialmente hidrogenadas, resinas C9 total o parcialmente hidrogenadas, resinas de monómeros puros parcial o totalmente hidrogenadas, por ejemplo, copolímeros o estireno con alfa-metilestireno, viniltolueno, para-metilestireno, indeno y metilindeno, 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 los mismos.

En algunas realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento 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 ser un desperdicio de aditivo ni perjudicial para el procesamiento o rendimiento del adhesivo. Los expertos en la técnica de la elaboración de termoplásticos, sin experimentación excesiva pero con referencia a tratados tales como Plastics Additives Database (2004) de Plastics Design Library (www.elsevier.com) pueden seleccionar entre muchos tipos diferentes de aditivos para su inclusión en los compuestos descritos en el presente documento. Los ejemplos no limitativos de aditivos opcionales incluyen promotores de la adhesión; biocidas (antibacterianos, fungicidas y mohicidas), agentes antiempañamiento; agentes antiestáticos; agentes adhesivos, de soplado y espumantes; dispersantes; cargas y diluyentes; retardantes del fuego y de la llama y supresores de humo; modificadores de impacto; iniciadores; lubricantes; micas; pigmentos, colorantes y tintes; aceites y plastificantes; coadyuvantes de procesamiento; agentes de liberación; silanos, titanatos y circonatos; agentes antideslizantes y antibloqueo; estabilizadores (por ejemplo, Irganox® 1010 e Irganox® 1076, BASF Corporation, LA, EE. UU.); estearatos; absorbentes de luz ultravioleta; reguladores de la viscosidad; ceras; y combinaciones de los mismos. Los antioxidantes son particularmente útiles para que estos compuestos proporcionen durabilidad adicional.

Tales composiciones se fabrican en una realización combinando la resina funcionalizada con silano con un elastómero (al menos un polímero) para formar el adhesivo. Es decir, las composiciones de adhesivos descritas en el presente documento se preparan en una realización combinando la resina funcionalizada con silano, el elastómero y los aditivos usando técnicas y equipos convencionales. Como una realización a modo de ejemplo no limitativa, los componentes de las composiciones descritas en el presente documento se combinan en una mezcladora tal como una mezcladora de paletas Sigma, una mezcladora de plástico, una mezcladora Brabender, una extrusora de doble tornillo y/o una lata de mezcla en lata (latas de pintura). En otra realización, las composiciones se conforman para dar una forma deseada, tal como una cinta o lámina, mediante una técnica apropiada que incluye, por ejemplo, extrusión, moldeo por compresión, calandrado o técnicas de recubrimiento con rodillo (huecogrado, rodillo inverso y similares). En algunas realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento se aplican usando recubrimiento de cortina, recubrimiento con boquilla plana o se pulverizan a través de diferentes configuraciones de boquillas a diferentes velocidades usando equipos de aplicación típicos.

En otra realización, las composiciones descritas en el presente documento 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 recubrir el sustrato con la composición. Los sustratos incluyen, por ejemplo, materiales de tejido, material textil, papel, vidrio, plástico y metal. Normalmente, se aplican a un sustrato de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 100 g/m2 de composición de adhesivos.

Las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento, en algunas realizaciones, se incorporan en diversos tipos de composiciones que incluyen, pero no se limitan, adhesivos sensibles a la presión a base de disolventes o de fusión en caliente, por ejemplo, cintas, etiquetas, masillas, HVAC y similares, adhesivos no tejidos de fusión en caliente, por ejemplo, aquellos para uso en la industria de la construcción, para unión elástica o para estiramiento, y adhesivos de fusión en caliente para embalaje. Además, las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento en otra realización se incorporan en diferentes sistemas de polímeros tal como se explicó anteriormente para proporcionar excelentes propiedades físicas y

químicas en cuanto a procesabilidad, estabilidad, propiedades térmicas, propiedades de barrera, viscoelasticidad, amortiguación de vibraciones, reología, volatilidad, perfiles de empañamiento y/o propiedades mecánicas y de adhesión de tales sistemas de polímeros. Además, las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento mejoran diversas propiedades físicas y químicas en aplicaciones de elastómeros termoplásticos tales como aplicaciones para techos (construcción), adhesivos, aplicaciones de selladores, aplicaciones de relleno/inundación de cables y aplicaciones de elastómeros para neumáticos, por ejemplo, composiciones de bandas de rodadura, paredes laterales, revestimientos internos, cámaras de aire y otros componentes diversos de neumáticos, por ejemplo.

Aunque la discusión anterior está dirigida principalmente a aplicaciones adhesivas que incorporan las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento, estos principios pueden ampliarse y aplicarse en general a otras composiciones de polímeros que comprenden las resinas funcionalizadas con silano para su uso en una infinidad de productos finales. Por ejemplo, las aplicaciones de modificación de polímeros que incorporan las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, aplicaciones para techos (tales como modificadores de asfalto en techos de betún modificado), membranas/compuestos impermeabilizantes, contrapisos, compuestos de relleno/inundación de cables, masillas y selladores, adhesivos estructurales, 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/coadyuvantes de procesamiento, respaldo de alfombras, por ejemplo, precapa de alto rendimiento, compuestos termoplásticos y similares, alambres y cables, herramientas eléctricas y manuales, empuñaduras para bolígrafos, cubiertas de bolsas de aire, empuñaduras y mangos, sellos y artículos laminados, por ejemplo, laminación de papel, activado con agua, engomado por fusión en caliente, cinta reforzada con malla, y similares. Cuando se incorporan en estas diversas aplicaciones de uso final, las resinas funcionalizadas con silano descritas en algunas realizaciones son la única resina en las composiciones. En otras realizaciones, las resinas funcionalizadas con silano se combinan con otras resinas, elastómeros/polímeros y/o aditivos. En tales aplicaciones de resina combinadas, las composiciones mencionadas anteriormente comprenden al menos aproximadamente el 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 o aproximadamente el 60 y/o no más de aproximadamente el 99, 95, 90, 85, 80, 75, 70 o aproximadamente el 65 por ciento en peso de al menos una resina funcionalizada con silano.

Por tanto, en diversas realizaciones, una o más de las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento se incorporan en composiciones de adhesivos de fusión en caliente. Según una o más realizaciones, los adhesivos comprenden por tanto al menos aproximadamente el 1, 5, 10, 20, 30, 40, 50 o 60 y/o no más de aproximadamente el 95, 90, 80, 70 o 60 por ciento en peso (% en peso) de las resinas funcionalizadas con silano, o mezclas de las mismas. Además, los adhesivos en otras realizaciones comprenden en el intervalo de aproximadamente el 1 al 95, el 5 al 90, el 10 al 80, el 20 al 70, el 30 al 60 o el 40 al 60 por ciento en peso de las resinas termoplásticas modificadas descritas en el presente documento, o mezclas de las mismas. En ciertas realizaciones adicionales, los adhesivos están compuestos enteramente por una o más resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento. Además, dependiendo del uso final deseado, estos adhesivos de fusión en caliente también contienen, en determinadas realizaciones, diversos aditivos tales como, por ejemplo, polímeros, agentes de pegajosidad, aceites de procesamiento, ceras, antioxidantes, plastificantes, pigmentos y/o cargas.

En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente el 5, 10, 20, 30 o 40 y/o no más de aproximadamente el 95, 90, 80, 70 o 55 por ciento en peso de al menos una resina fijadora termoplástica que es diferente de las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento. Además, los adhesivos comprenden, en otras realizaciones, en el intervalo de aproximadamente el 10 al 90, el 20 al 80, el 30 al 70 o el 40 al 55 por ciento en peso de al menos una resina que es diferente de las resinas funcionalizadas con silano descritas en el presente documento. Las resinas fijadoras termoplásticas contempladas incluyen 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.

En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente el 10, 20, 30, 40, 50 o 60 y/o no más de aproximadamente el 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 el 10 al 90, el 20 al 80, el 30 al 70 o aproximadamente el 40 al 60 por ciento en peso de al menos un agente de pegajosidad. Los agentes de pegajosidad adecuados contemplados en el presente documento incluyen, por ejemplo, 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 tales como copolímeros de estireno con alfa-metilestireno, viniltolueno, para-metilestireno, indeno, metilindeno, resinas C5 y resinas C9;

resinas de terpeno; resinas terpenofenólicas; resinas de terpenoestireno; ésteres de colofonia; ésteres de colofonia modificados; resinas líquidas de colofonias 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; resina termoplástica de indeno-cumarona (IC), resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD), resina termoplástica de dicitopentadieno (DCPD) hidrogenada o parcialmente hidrogenada, resinas C5 total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5/C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5 modificadas aromáticamente total o parcialmente hidrogenadas; resinas C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas de monómeros puros total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5/cicloalifáticas total o parcialmente hidrogenadas; resinas C5/cicloalifáticas/estireno/C9 total o parcialmente hidrogenadas; resinas cicloalifáticas total o parcialmente hidrogenadas; y combinaciones de los mismos. Las resinas de hidrocarburos comerciales a modo de ejemplo incluyen resinas de hidrocarburos Regalite™ (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN, EE. UU.).

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

En diversas realizaciones, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente el 1, 2, 5, 8 o 10 y/o no más de aproximadamente el 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 el 1 al 40, el 5 al 30, el 8 al 25 o el 10 al 20 por ciento en peso de al menos una cera. Las ceras adecuadas pueden incluir aquellas conocidas en la técnica, por ejemplo, cera microcristalina, cera de parafina, ceras producidas mediante procesos de Fischer-Tropsch, ceras funcionalizadas (maleadas, fumaradas o ceras con grupos funcionales, etc.) y cera vegetal. El uso de ceras en los adhesivos es deseable en ciertos casos si el adhesivo va a usarse como adhesivo para embalaje de fusión en caliente. En determinadas realizaciones, el adhesivo no comprende cera.

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

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

En diversas realizaciones adicionales, los adhesivos comprenden al menos aproximadamente el 10, 20, 30 o 40 y/o no más de aproximadamente el 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 el 1 al 90, el 20 al 80, el 30 al 70 o el 40 al 55 por ciento en peso de al menos una carga. Cargas adecuadas son aquellas conocidas en la técnica e incluyen, por ejemplo, negro de humo, arcilla y otros silicatos, carbonato de calcio, óxido de titanio, óxido de zinc, o combinaciones de los mismos.

Composiciones de caucho que comprenden resinas funcionalizadas con silano

También se dan a conocer diversas composiciones de caucho para uso en, por ejemplo, componentes de automóviles, tales como, pero sin limitarse a, 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, cinturones, frenos y mangueras o tubos, y similares, así como artículos de prendas vestir, tales como, pero sin limitarse a, zapatos, botas, zapatillas y similares, que incorporan las resinas funcionalizadas dadas a conocer. Las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer pueden actuar como coadyuvante de procesamiento durante el mezclado de formulaciones de caucho asociándose con la superficie de sílice. La funcionalización de la superficie de sílice puede compararse con otros silanos disponibles comercialmente para la elaboración de

caucho (figura 2A), excepto que la realización descrita implica de una a muchas funcionalidades de silano unidas covalentemente a una estructura de polímero o resina a través de uniones que contienen grupos polares (figura 2B). En la figura 2A, el elemento 110 corresponde a polímeros y 100B corresponde a resina. Esta es una representación teórica de la disposición normal que se encuentra en tales composiciones que usan resinas no funcionalizadas. En la figura 2B, se muestra nuevamente el elemento 110 correspondiente al polímero, y el elemento 100B correspondiente a la resina, así como el elemento 100A correspondiente a un ligador, tal como se contempla en el presente documento. Es decir, en la figura 2B, los elementos 100A y 100B juntos son equivalentes en el diagrama esquemático a la fórmula I, en donde "resina" en la fórmula I corresponde a la parte 100B y el resto de la ecuación de la fórmula I, es decir, $[-Z_k-X_n-R^1-(CH_2)_m-Si(R^2)_p]_q$, corresponde al elemento 100A en la figura 2B.

Por tanto, se dan a conocer composiciones de caucho que comprenden elastómeros, cargas y las resinas funcionalizadas con sílice dadas a conocer en el presente documento. El elastómero puede ser 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 un grado de caucho funcionalizado, o una mezcla de caucho de los mismos. En otra realización particular, el caucho de halobutilo es caucho de bromobutilo, caucho de clorobutilo, un grado de caucho funcionalizado o una mezcla de los mismos. Cuando se usa en neumáticos, el componente de caucho principal comprende diversos polímeros tales como, pero sin limitarse a, poliisopreno (sintético o natural), copolímero de estireno-butadieno o polímero de butadieno, y similares. Tal(es) polímero(s) de caucho puede(n) contener diversas modificaciones y/o funcionalizaciones en el extremo de las cadenas o en posiciones colgantes a lo largo de la cadena de polímero. Estas modificaciones pueden contener diversos restos convencionales tales como, pero sin limitarse a, grupos hidroxilo y/o etoxilo y/o epoxi y/o siloxano y/o amina y/o aminosiloxano y/o carboxilo y/o ftalocianina y/o sulfuro de silano, y/o combinaciones de los mismos. También pueden incluirse modificaciones adicionales conocidas por un experto, tales como átomos de metal, en los polímeros de caucho usados para fabricar los neumáticos dados a conocer y otros componentes que contienen caucho dados a conocer en el presente documento.

La mezcla de caucho según la divulgación contiene también de 5 a 80 phr, preferiblemente de 5 a 49 phr, de manera particularmente preferible de 5 a 30 phr y de manera particularmente preferible de 5 a 20 phr de al menos un caucho de dieno adicional.

El al menos un caucho adicional es, en este caso, 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 M_w mayor de 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 hidratado.

En particular, en la producción de artículos técnicos de caucho tales como correas, cinturones y mangueras se usan caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo butadieno hidratado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno.

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

Según una realización adicional de la divulgación, 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 T_g) y de 10 a 70 phr del caucho de estireno-butadieno que tiene una T_g de -120 a -75 °C, preferiblemente de -110 a -75 °C, de manera particularmente preferible de -110 a -80 °C, y lo más particularmente preferible de -87 a -80 °C, teniendo el caucho en esta realización preferiblemente un contenido de estireno del 1 al 12 % en peso, de manera particularmente preferible del 9 al 11 % en peso, y lo más particularmente preferible del 10 al 11 % en peso.

La mezcla de cauchos puede contener también al menos otro caucho de dieno, en particular poliisopreno natural y/o sintético.

Cuando se usa en mezclas de neumáticos, puede usarse una resina tal como se describió anteriormente como resina base que va a funcionalizarse. El ligador polar tiene una fuerza de unión aumentada a los sitios reactivos del material de carga, es decir, a los grupos hidroxilo de sílice o a los sitios superficiales reactivos de otra carga al proporcionar los grupos funcionales correspondientes que son compatibles con los centros de reacción de las otras cargas. Por tanto, la divulgación no se limita a sílice como material de carga y otras cargas, tales como negro de humo.

Las resinas funcionalizadas con silano dadas a conocer pueden incorporarse en las mezclas de caucho mediante diversos métodos conocidos por un experto. Por ejemplo, pueden incorporarse del 1 al 100 % en moles de monómeros, del 2 al 70 % en moles de monómeros, del 5 al 50 % en moles de monómeros que llevan los grupos funcionales descritos como funcionalización de ocupación de extremos y/o colgante en las mezclas de caucho. La cantidad de resina funcionalizada en la mezcla de caucho puede ser de desde 5 hasta 400 phr, de 10 a 375 phr, de 10 a 350 phr, de 10 a 325 phr, de 10 a 300 phr, de 10 a 275 phr, de 10 a 250 phr, de 10 a 225 phr, de 10 a 200 phr, de 10 a 175 phr, de 10 a 150 phr, de 10 a 125 phr o de 10 a 100 phr. La mezcla de caucho puede comprender además resinas no funcionalizadas. Además, pueden incorporarse mezclas de resinas funcionalizadas y no funcionalizadas a las mezclas de caucho. El contenido total de resina, incluida resina no funcionalizada y resina funcionalizada, puede ser de desde 5 hasta 400 phr, de 5 a 350 phr, de 10 a 300 phr, de 10 a 275 phr, de 10 a 250 phr, de 10 a 225 phr, de 10 a 200 phr, de 10 a 175 phr, de 10 a 150 phr, de 10 a 125 phr o de 10 a 100 phr, es decir, puede incorporarse una resina altamente funcionalizada de manera colgante en las mezclas de caucho para lograr un valor de phr de 5 a 50 por dilución. Asimismo, pueden incorporarse mezclas de resinas funcionalizadas con extremos ocupados y colgantes en las mezclas de caucho añadiendo la cantidad deseada a la mezcla de caucho para lograr la phr deseada.

Según otra realización, la cantidad del caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución presente en la mezcla de caucho puede ser de desde 5 hasta 50 phr, de 20 a 50 phr o incluso de 30 a 40 phr. La mezcla de caucho de la divulgación comprende de 20 a 250 phr, preferiblemente de 30 a 150 phr, de manera particularmente preferible de 30 a 85 phr de al menos una carga. La carga puede ser una o más de una carga polar o no polar, tales como sílice, negro de humo, aluminosilicatos, tiza, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio y/o geles de caucho, o mezclas de los mismos. Además, también pueden usarse como materiales de carga nanotubos de carbono (CNT) que incluyen fibras huecas de carbono (HCF) y CNT modificados, que incluyen uno o más grupos funcionales tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo, carboxilo o carbonilo. Además, como materiales de carga pueden usarse grafito y grafeno, así como "carga de doble fase de carbono-sílice". En este caso, es posible usar cualquiera de los tipos de negro de humo conocidos por el experto en la técnica.

En algunas realizaciones, la mezcla de caucho comprende negro de humo como única carga o como carga principal, es decir, la cantidad de negro de humo es notablemente mayor que la cantidad de cualquier otra carga presente. Si está presente otra carga además del negro de humo, es preferible que la carga adicional sea sílice. Por tanto, también es concebible que la mezcla de caucho de la invención comprenda cantidades similares de negro de humo y sílice, por ejemplo de 20 a 100 phr de negro de humo combinado con de 20 a 100 phr de sílice. Por ejemplo, la razón de negro de humo con respecto a sílice puede oscilar entre aproximadamente 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.

Por tanto, se consiguen indicadores de resistencia a la rodadura (resiliencia al rebote a 70 °C) y propiedades de desgarrar especialmente buenos para su aplicación en neumáticos de vehículos.

Cuando está presente negro de humo como carga, preferiblemente la cantidad de negro de humo en la mezcla de caucho es de desde 1 hasta 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 más preferiblemente de desde 2 hasta 20 phr. Sin embargo, es preferible usar un negro de carbón que tenga un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferiblemente de 40 a 180 g/kg, de manera particularmente preferible de 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 90 a 200 ml/100 g, de manera particularmente preferible de 90 a 150 ml/100 g.

Las sílices pueden ser sílices conocidas por el experto en la técnica que son adecuadas como cargas para mezclas de caucho para neumáticos. Por ejemplo, una realización no limitativa incluye una sílice precipitada finamente dispersa que tiene un área superficial de nitrógeno (área superficial BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente de 35 a 260 m²/g, de manera particularmente preferible de 100 a 260 m²/g, y lo más particularmente preferible de 130 a 235 m²/g y un área de superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferiblemente de 30 a 250 m²/g, de manera particularmente preferible de 100 a 250 m²/g y lo más particularmente preferible de 125 a 230 m²/gramo. Tales sílices, cuando se usan, por ejemplo, en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, producen propiedades físicas particularmente favorables del vulcanizado. Esto también puede proporcionar ventajas en el procesamiento de la mezcla al reducir el tiempo de mezclado y al mismo tiempo conservando las mismas propiedades del producto, lo que conduce a una mayor productividad. Como sílices, pueden usarse, por ejemplo, tanto aquellas del tipo Ultrasil® VN3 (Evonik Industries AG, Essen, Alemania) como sílices altamente dispersables tales como las sílices HD mencionadas anteriormente (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 agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. Por tanto, la mezcla de caucho, en algunas realizaciones, contiene una mezcla de diversos silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales de la sílice u otros grupos polares de carga, tales como las cargas polares dadas a conocer anteriormente, durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (*in situ*), o incluso antes de añadir la carga al caucho como pretratamiento (premodificación). En tales realizaciones, los agentes de acoplamiento de silano son cualquiera de aquellos conocidos por el experto en la técnica como adecuados para su uso en las mezclas de caucho dadas a conocer. Ejemplos no limitativos de agentes de acoplamiento convencionales son organosilanos bifuncionales que poseen al menos un grupo alcoxilo, cicloalcoxilo o fenoxilo en el átomo de silicio como grupo saliente, y como otra funcionalidad, que tienen un grupo que opcionalmente puede experimentar una reacción química con los dobles enlaces del polímero después de la división. Este último grupo, en algunas realizaciones, por ejemplo, constituye los siguientes grupos químicos: SCN, -SH, -NH₂ o -Sγ- (donde γ es de desde 2 hasta 8).

Los agentes de acoplamiento de silano contemplados para su uso en tales realizaciones incluyen, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-tiocianato-propil-trimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)-polisulfuro con de 2 a 8 átomos de azufre tales como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD), o mezclas de los sulfuros con de 1 a 8 átomos de azufre que tienen diferentes contenidos de los diversos sulfuros. Por ejemplo, también puede añadirse TESPT como mezcla con negro de humo industrial (X50S[®], Evonik Industries AG, Essen, Alemania).

En otra realización, se usa una mezcla de silanos que contiene hasta del 40 al 100 % en peso de disulfuros, de manera particularmente preferible del 55 al 85 % en peso de disulfuros, y lo más particularmente preferible del 60 al 80 % en peso de disulfuros. Este tipo de mezcla, descrita a modo de ejemplo en la patente estadounidense n.º 8.252.863, puede obtenerse a modo de ejemplo con Si 261[®] (Evonik Industries AG, Essen, Alemania). También pueden usarse mercaptosilanos bloqueados tales como los conocidos del documento WO 99/09036 como agentes de acoplamiento de silano. También pueden usarse silanos tales como los descritos en las patentes estadounidenses n.ºs 7.968.633; 7.968.634; 7.968.635; y 7.968.636, así como las publicaciones de solicitud de patente estadounidense n.ºs 20080161486; 20080161462; y 20080161452, o cualquier combinación de los mismos. Silanos adecuados son también, por ejemplo, los silanos comercializados con la denominación NXT en diferentes variantes por la empresa Momentive, EE. UU., o los comercializados con la denominación VP Si 363[®] por la empresa Evonik Industries.

Además, es posible que la mezcla de caucho contenga nanotubos de carbono (CNT), incluidos CNT diferenciados, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o una pluralidad de grupos funcionales tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo.

Como cargas, también son adecuados grafito, grafeno y las denominadas "cargas de doble fase de carbono y sílice".

Además, la mezcla de caucho puede contener otras cargas polares, tales como, por ejemplo, aluminosilicatos, tiza, 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. Por tanto, en esta realización, no es necesario añadir ninguna segunda carga.

Para los fines de la presente divulgación, 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 técnica, tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, por ejemplo, MES (solvente de extracción suave) o TDAE (extracto aromático destilado tratado), aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL), facticias, resinas plastificantes o polímeros líquidos (tales como BR líquido), cuyo peso molecular promedio (determinado mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), basándose en la norma BS ISO 11344:2004), está entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se usan polímeros líquidos como plastificantes, éstos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz de polímero.

En realizaciones en las que se usa un aceite mineral, el aceite mineral se selecciona de 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 extraídos suaves) y/o aceites nafténicos y/o aceites parafínicos.

Además, las mezclas de caucho dadas a conocer en el presente documento pueden contener aditivos comunes en el número común de partes en peso. Estos aditivos incluyen:

a) antioxidantes tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-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),

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

c) ceras,

d) resinas funcionalizadas y no funcionalizadas, en particular resinas fijadoras adhesivas, tales como colofonia y similares,

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

f) auxiliares 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 dadas a conocer en el presente documento 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 añade también generalmente al caucho un sistema adhesivo adecuado, a menudo en forma de resinas fijadoras adhesivas.

La proporción de aditivos adicionales contenidos en la cantidad total es de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y de manera particularmente preferible de 5 a 80 phr.

La proporción de aditivos adicionales contenidos en la cantidad total también incluye de 0,1 a 10 phr, preferiblemente de 0,2 a 8 phr y de manera particularmente preferible de 0,2 a 4 phr de óxido de zinc (ZnO).

Este óxido de zinc puede ser de cualquier tipo conocido por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, ZnO granulado o en polvo. En general, el óxido de zinc usado convencionalmente muestra un área de superficie BET de menos de 10 m²/gramo. Sin embargo, también puede usarse el denominado nanoóxido de zinc con un área de superficie BET de 10 a 60 m²/g.

La vulcanización se realiza en presencia de azufre o donadores de azufre usando aceleradores de la vulcanización, siendo algunos aceleradores de la vulcanización también capaces de actuar como donadores de azufre. En la última etapa de mezclado se añaden a la mezcla de caucho azufre o donadores de azufre y uno o una pluralidad de aceleradores en las cantidades mencionadas anteriormente. En este caso, el acelerador es uno o más de 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.

Puede usarse un acelerador de sulfenamida seleccionado de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

Los aceleradores adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos seleccionados de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), mercaptobenzotiazol, disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de benzotiazol, difenilguanidina, ditiocarbamato de zinc, disulfuro de alquilfenol, butilxantato de zinc, N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, N-oxidietilbenzotiazol-2-sulfenamida, N,N-difeniltiourea, ditiocarbamilsulfenamida, N,N-diisopropilbenzotiazol-2-sulfenamida, zinc-2-mercaptopotoluimidazol, ditio-bis-(N-metilpiperazina), ditio-bis-(N-beta-hidroxietilpiperazina), ditio-bis-(dibencilamina), y combinaciones de los mismos. Otros aceleradores de la vulcanización incluyen, por ejemplo, tiuram y/o derivados de morfolina.

En una realización de las mezclas de caucho dadas a conocer, la mezcla comprende CBS como acelerador. Así, se consiguen propiedades de desgarrar particularmente buenas para tales mezclas de caucho.

Además, también pueden usarse sistemas formadores de redes tales como, por ejemplo, los disponibles con los nombres comerciales Vulkuren® (Lanxess, Shanghái, PRC), Duralink® (ChemLink, Schoolcraft, MI, EE. UU.) y Perkalink® (Lanxess, Shanghai, PRC), o sistemas formadores de redes tales como los descritos en el documento WO 2010/059402 en la mezcla de caucho. Este sistema contiene un agente vulcanizante que se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro y al menos un acelerador de la vulcanización. El agente vulcanizante que se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro tiene, por ejemplo, la fórmula general 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 en caucho; y donde a, b y c son números enteros, cada uno de los cuales se selecciona independientemente de los siguientes: a es igual a de 0 a 6; b es igual a de 0 a 8; y c es igual a de 3 a 5.

El grupo activo en 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 conseguir propiedades de abrasión y desgarró sumamente favorables de la mezcla de caucho según la invención.

Dentro del alcance de la presente divulgación, se combinan azufre y donadores de azufre, incluidos silanos donadores de azufre tales como TESPT, agentes de curado y curas tales como los descritos en el documento EP 2288653, aceleradores de la vulcanización tal como se describieron anteriormente y agentes vulcanizantes que se reticular con una funcionalidad mayor de 4 tal como se describe en el documento WO 2010/059402, tales como, por ejemplo, un agente vulcanizante de Fórmula A), y los sistemas Vulkuren® mencionados anteriormente (Lanxess, Shanghai, PRC), Duralink® (ChemLink, Schoolcraft, MI, EE. UU.) y Perkalink® (Lanxess, Shanghai, PRC), bajo el término agentes vulcanizantes.

La mezcla de caucho según la divulgación puede incluir al menos uno de estos agentes vulcanizantes. Esto hace posible producir vulcanizados, en particular para su uso en neumáticos de vehículos, a partir de la mezcla de caucho según la invención.

En algunas realizaciones, también están presentes retardadores de la vulcanización en la mezcla de caucho. Tal como se sabe en la técnica, normalmente existe una "compensación" entre la resistencia a la rodadura y el frenado en mojado 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) va a menudo acompañada de un empeoramiento del rendimiento del frenado en mojado, y viceversa. Este es el conflicto objetivo entre RR y frenado en mojado. Por tanto, las realizaciones abarcadas por esta divulgación incluyen neumáticos que poseen una resistencia a la rodadura sorprendentemente mejorada sin cambios en el frenado en mojado. Por tanto, un objeto de las composiciones de caucho dadas a conocer es proporcionar un neumático de vehículo que presente un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado, así como un rendimiento en nieve. Este objetivo se logra porque el neumático del vehículo contiene las mezclas de caucho según esta divulgación en al menos un componente tal como se describió anteriormente. En este contexto, se aplican todas las realizaciones mencionadas anteriormente de los constituyentes y propiedades de los mismos.

Un objetivo adicional de las composiciones de caucho dadas a conocer es proporcionar un neumático de vehículo que presente un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado y propiedades de desgarró mejoradas, en particular una resistencia a la propagación de desgarró aumentada. Este objetivo se logra porque el neumático de vehículo contiene las mezclas de caucho según esta divulgación en al menos un componente tal como se describió anteriormente. En este contexto, se aplican todas las realizaciones mencionadas anteriormente de los constituyentes y propiedades de los mismos.

En una realización, el componente es una banda de rodadura. Tal como sabe el experto en la técnica, 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 el presente documento también son útiles en otras partes del neumático y pueden comprender diversos componentes del neumático y diversos compuestos de componentes del neumático. Los neumáticos pueden construirse, conformarse, moldearse y curarse mediante diversos métodos que se conocen y resultarán fácilmente evidentes para los expertos en tal técnica.

Otro objeto de la presente divulgación es mejorar el rendimiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de desgarró de los neumáticos de vehículos. Según la divulgación, este objeto se logra a través del uso de las mezclas de caucho descritas anteriormente con todas las realizaciones y características en neumáticos de vehículos, en particular en la banda de rodadura de un neumático de vehículo y/o una mezcla de cuerpo de un neumático de vehículo.

Un objeto adicional de la invención es optimizar el comportamiento de abrasión y las propiedades de desgarró de artículos técnicos de caucho tales como, por ejemplo, cinturones, correas, frenos y mangueras, sin que tanta un efecto negativo significativo en otras propiedades relevantes para el uso respectivo.

Este objeto se logra usando las mezclas de caucho descritas anteriormente para la producción de artículos técnicos de caucho tales como, por ejemplo, correas (por ejemplo, cintas transportadoras, correas de motores de automóviles, tales como correas de distribución, correas de transmisión y similares), cinturones, sellos, tubos y mangueras. Otro artículo técnico de caucho de este tipo es una suela de zapato, por ejemplo para zapatos para caminar, zapatos para correr, zapatos para entrenamiento cruzado, botas, zapatillas, etc., artículos que se llevan

en los pies para proteger los pies y los huesos y articulaciones asociados contra daños provocados por movimientos de sacudidas o golpes asociados con caminar, correr, saltar, etc. y para proporcionar una excelente resistencia al deslizamiento en condiciones húmedas y/o secas. Se conocen diversos métodos en la técnica para incorporar mezclas de caucho al calzado. Véanse, por ejemplo, las publicaciones de solicitudes de patentes estadounidenses n.ºs: 2013/0291409, 2011/0252671 y la patente estadounidense n.º 8.689.381.

El término mezcla de cuerpo, tal como se usa en este caso, se refiere a mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático. Los componentes internos de un neumático incluyen esencialmente la escobilla de goma, la pared lateral, el revestimiento interno (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 del cuerno y el bandaje.

La fabricación de estas mezclas de caucho dadas a conocer se realiza mediante los métodos comúnmente usados en la industria del caucho, en los que en primer lugar 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 fases de mezclado. La mezcla terminada se produce añadiendo el sistema de vulcanización en una última fase 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 de neumático de vehículo. Sin embargo, la banda de rodadura también puede enrollarse sobre una pieza en bruto de neumático en forma de una tira estrecha de mezcla de caucho. En bandas de rodadura de dos partes (parte superior: tapa y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención puede usarse tanto para la tapa como para la base.

La fabricación de la mezcla de caucho según la divulgación para uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículos se realiza tal como se describió anteriormente para la banda de rodadura. La diferencia radica en el moldeo después del proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de caucho obtenidas de esta manera según la invención para una o una pluralidad de diversas mezclas de cuerpo se usan entonces para la fabricación de una pieza en bruto de neumático. Para usar la mezcla de caucho según la divulgación en correas y cinturones, en particular en cintas transportadoras, a la mezcla extruida se le da la forma correspondiente y, al mismo tiempo o posteriormente, a menudo se le dota de soportes de refuerzo, por ejemplo, fibras sintéticas o cordones 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 uno y/o una pluralidad de capas adicionales de la misma y/u otra mezcla de caucho.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente un experto en la técnica. Aunque en la práctica o las pruebas de la presente invención pueden usarse métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, a continuación se describen métodos y materiales adecuados. Además, los materiales, métodos y ejemplos son únicamente ilustrativos y no pretenden ser limitativos.

Ejemplos

Se han preparado y sometido a prueba una variedad de resinas funcionalizadas en mezclas de caucho para neumáticos de vehículo y se han preparado y sometido a prueba en otras composiciones, tales como adhesivos y similares. Las rutas de síntesis y los datos experimentales se proporcionan a continuación.

Ejemplo 1: Funcionalización de resina con silano mediante modificación de ligadores polares

En los siguientes ejemplos, se funcionalizan diversas resinas con restos de silano tal como se describe a continuación. Las resinas funcionalizadas pueden sintetizarse usando las diferentes metodologías proporcionadas a continuación en el presente documento, así como otras metodologías evidentes para un experto en la técnica tras la lectura de los métodos proporcionados a continuación. Todos los reactivos químicos eran de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, EE. UU.), a menos que se indique lo contrario.

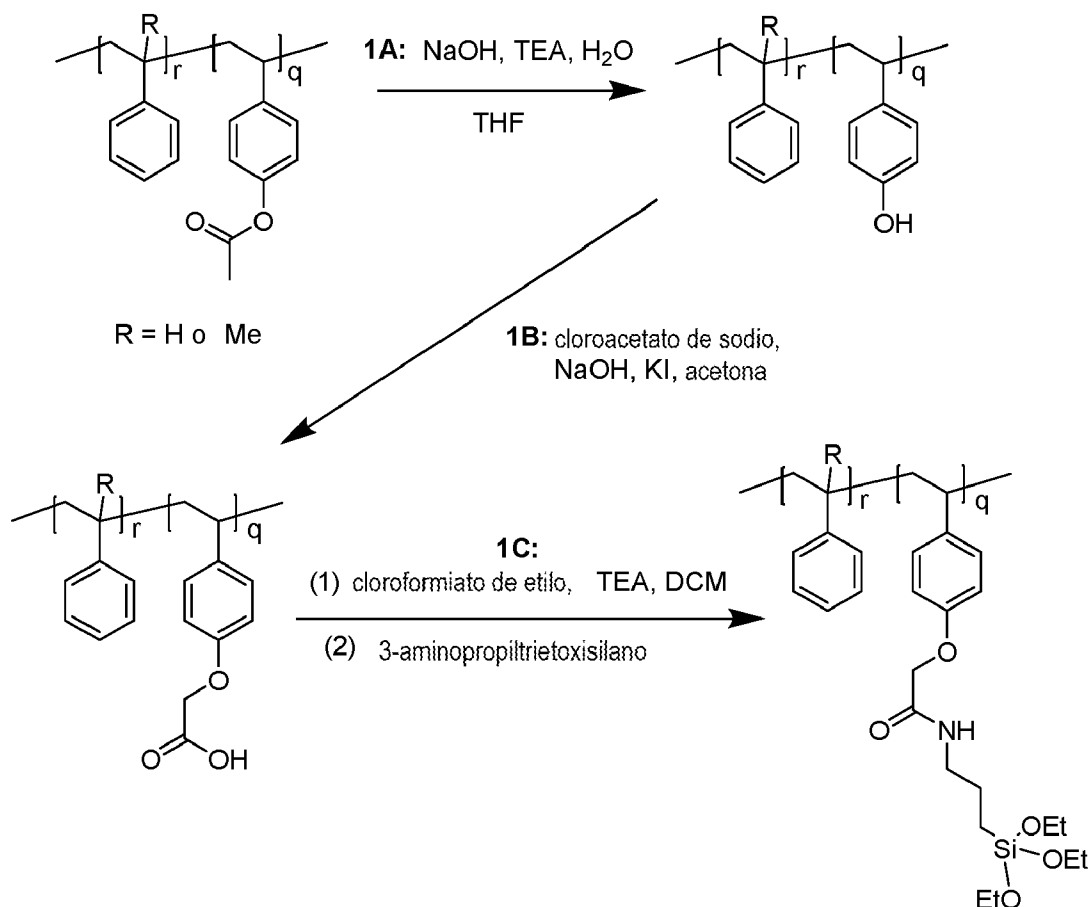
Ejemplo 1.1 - Síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de acetoxiestireno

Funcionalización

Las etapas 1A a 1C muestran la síntesis de resina que contiene silano colgante mediante funcionalización de acetoxiestireno. Particularmente, el esquema 1 muestra una realización de la ruta de éter para la desprotección de resina a base de acetoxiestireno a fenol, seguido por formación de éter, y la funcionalización con silano en una posición interna colgante dentro de la resina. Obsérvese que, en los siguientes esquemas 1 a 5, donde aparecen las variables "r" y "q", la representación a la izquierda es del resto de funcionalización, no de toda la estructura principal de la resina. En otras palabras, los materiales de partida representados en estos esquemas

son representativos de los muchos puntos en los que se derivatiza la estructura principal de la resina, no estando presente ni representándose la estructura principal de la resina en los propios esquemas, pero estando implícita. La derivatización se produce aleatoriamente por toda la estructura principal de la resina. Las representaciones del material de partida no indican un copolímero de bloque, ni que se usaron métodos de copolímeros de bloque en estas estrategias, aunque tales estrategias se conocen y pueden emplearse en estos ejemplos en lugar de las metodologías expuestas a continuación. En la figura 1A también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 1



Etapas 1A: Síntesis de resina funcionalizada con fenol colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno.

Para modificar resinas que contienen acetoxiestireno en la etapa A, se logró la desprotección con fenol de la resina modificada con acetoxiestireno usando una base para eliminar los grupos acetoxilo. En un matraz de fondo redondo (RBF) de 1 l y de una boca, se cargaron una barra agitadora y 110,3 g de resina que contiene acetoxiestireno al 3,4 % en moles (0,957 mol que contenían 0,0324 moles de unidades de acetoxiestireno). Se añadió tetrahydrofurano (THF, 600 ml). Se agitó la disolución a 500 rpm. Se preparó una disolución de 3,9 g de hidróxido de sodio (0,0975 mol) en 20,4 ml de agua desionizada. Cuando la resina de material de partida se disolvió completamente, se añadió la disolución de hidróxido de sodio. Se añadió trietilamina (TEA, 16,4 g, 0,162 mol), y se equipó el RBF con un condensador. Se calentó la disolución a reflujo durante de 4 a 5 horas. Se monitorizó la reacción mediante FT-IR. La reacción se consideró completa cuando la banda de carbonilo (1750 cm^{-1}) desapareció completamente. Se detuvo el calentamiento. Se permitió que el matraz se enfriara hasta temperatura ambiente. Se evaporó el THF. Se añadió diclorometano (DCM, 600 ml) al RBF, y se agitó la disolución vigorosamente. Entonces se transfirió la disolución a un embudo de decantación. Se lavó la fase orgánica con 2 x 600 ml de HCl acuoso (1 mol/l) y luego 4 x 600 ml de agua desionizada. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio. Se filtró el sólido y se mantuvo el filtrado. Se evaporó el DCM, y se secó el producto a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ bajo presión reducida hasta peso constante. El rendimiento final fue de 102,2 g (94 % del rendimiento teórico). En la figura 3 se muestran espectros de infrarrojos de transformada de Fourier (FT-IR) de muestra del producto resultante. En la figura 4 y la figura 5 se proporcionan espectros de TGA y DSC de muestra del producto de desprotección de la etapa 1A, respectivamente.

Etapa 1B: Síntesis de resina funcionalizada con ácido carboxílico colgante a partir de la funcionalización con grupo fenol.

En un matraz de fondo redonde de 2 l y de 1 boca, se cargaron 95,2 g de resina funcionalizada con fenol al 3,38 % en moles (836,5 mmol que contenían 28,3 mmol de unidades de fenol) y 839 ml de acetona. Se agitó la mezcla hasta que la resina se disolvió completamente. Entonces, se añadieron 4,58 g de yoduro de potasio (27,6 mmol), 2,27 g de hidróxido de sodio (56,8 mmol) y 16,7 g de cloroacetato de sodio (143,4 mmol). Se equipó el matraz con un condensador de reflujo y se calentó con un baño de aceite hasta 58 °C durante 18 horas. Se eliminó el disolvente. Se disolvió el material viscoso en 700 ml de DCM. La suspensión obtenida se añadió a 700 ml de disolución acuosa de HCl 1 M. Se agitó el sistema de dos fases hasta la disolución completa de los materiales sólidos, y se descartó la fase acuosa. Se lavó la fase orgánica con disolución acuosa de HCl 1 M, seguido por disolución ac. de NaOH 1 M, y luego se lavó una última vez con disolución acuosa de HCl 1 M. Se repitió el procedimiento, y se descartó la fase acuosa cada vez. Entonces, se lavó la fase orgánica 4 veces adicionales según fuera necesario con disolución acuosa de HCl 1 M. Se separó la fase orgánica y se secó sobre MgSO₄ anhidro. Se eliminó MgSO₄ mediante filtración gravimétrica sobre papel de filtro, y se mantuvo el filtrado. Se eliminó el disolvente, y se secó el producto a presión reducida a temperatura ambiente durante la noche. El sólido obtenido pesaba 86,7 g (90 % del rendimiento teórico). En la figura 6 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En la figura 7 y la figura 8 se proporcionan espectros de TGA y DSC de muestra del producto de la etapa 1B, respectivamente.

Etapa 1C: Síntesis de resina funcionalizada con silano colgante a partir de la funcionalización con grupo ácido carboxílico.

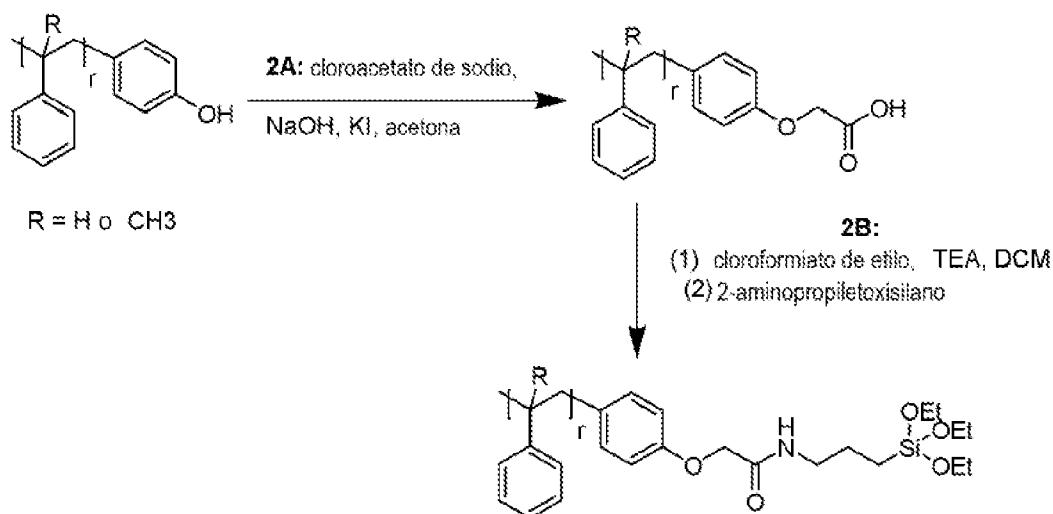
En un matraz de fondo redondo de 2 l y de 3 bocas equipado con un termómetro y una barra agitadora, se cargaron 83,0 g de resina que contiene ácido carboxílico al 3,38 % en moles (717 mmol que contenían 24,2 mmol de unidades de carboxilo) y 715 ml de DCM. Se colocó la disolución bajo un manto de N₂ y se agitó magnéticamente. Cuando la resina se disolvió completamente, se enfrió el matraz con un baño de hielo/NaCl/agua. Cuando la temperatura alcanzó 2,5±2,5 °C, se añadieron 2,69 g de cloroformiato de etilo (24,8 mmol) seguido por 2,46 g de TEA (24,3 mmol). El tiempo de activación (formación de anhídrido mixto) fue de 30 min a 5±3 °C. Entonces, se cargaron 5,38 g de 3-aminopropiltietoxisilano (24,3 mmol). Se retiró el baño de enfriamiento, y se permitió que la disolución se calentara hasta temperatura ambiente y continuara la reacción durante 23 horas. Se secó la disolución de reacción sobre MgSO₄ anhidro. Se retiró el sólido mediante filtración gravimétrica sobre papel de filtro Whatman® n.º 1. Se eliminó el disolvente, y se añadieron 50 ml de alcohol reactivo anhidro al matraz. Se decantó el disolvente, y se lavó el producto céreo una vez más con 50 ml de alcohol reactivo anhidro. Se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante más de 48 horas. El producto pesaba 81,0 g (92 % del rendimiento teórico). Se confirmó la incorporación de sílice como 5500 partes por millón (ppm) usando un método de digestión con plasma acoplado inductivamente (ICP) de xileno. En la figura 9 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 10, 11 y 12 se proporcionan espectros de TGA, DSC y GPC de muestra del producto de la etapa 1C, respectivamente.

Ejemplo 1.2: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de fenol

Funcionalización

El esquema 2 muestra una realización similar de la ruta de éter para la desprotección de resina a base de acetoxiestireno a fenol, seguido por formación de éter y la funcionalización con silano, pero en lugar de que la funcionalización se produzca en una posición interna, colgante dentro de la resina, la funcionalización con silano se añade en la posición de extremo, terminal de la resina. En esta realización, los grupos fenol se funcionalizaron con grupos ácido carboxílico por medio de reacción de fenol, hidróxido de sodio, cloroacetato de sodio y catalizador de yoduro de potasio. En la figura 1B también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 2



- 5 Etapa 2A: Síntesis de resina funcionalizada con COOH con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo fenol.

En un matraz de fondo redondo de 2 l y de 3 bocas equipado con un agitador mecánico y un condensador de reflujo, se cargaron 100,6 g de resina funcionalizada con fenol al 10,8 % en moles (902 mmol que contenían 97,2 mmol de unidades de fenol) y 1,50 l de acetona. Cuando la resina se disolvió completamente con agitación, se añadieron 10,55 g de yoduro de potasio, 6,48 g de hidróxido de sodio y 101,1 g de cloroacetato de sodio. Se calentó la disolución de reacción hasta 57 °C durante 18 horas. Se eliminó el disolvente, y se disolvió el producto en 3 l de DCM y se lavó con 1,2 l de HCl acuoso 1 M. La disolución de dos fases se agitó hasta la disolución completa de todos los sólidos. Se descartó la fase acuosa. Se lavó la disolución con HCl acuoso 1 M, NaOH acuoso 1 M y luego HCl acuoso 1 M. Se repitió el procedimiento y se lavó con HCl acuoso 1 M cuatro veces más según fuera necesario. Se secó la fase orgánica sobre MgSO₄ anhidro. Se eliminó MgSO₄ mediante filtración gravimétrica sobre papel de filtro. Se eliminó el disolvente, y se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante la noche. El producto pesaba 103,8 g (98 % del rendimiento teórico). En la figura 13 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 14 y 15 se proporcionan espectros de TGA y DSC de muestra del producto de la etapa 2A, respectivamente.

Etapa 2B: Síntesis de resina funcionalizada con silano con extremos ocupados a partir de la funcionalización con grupo COOH.

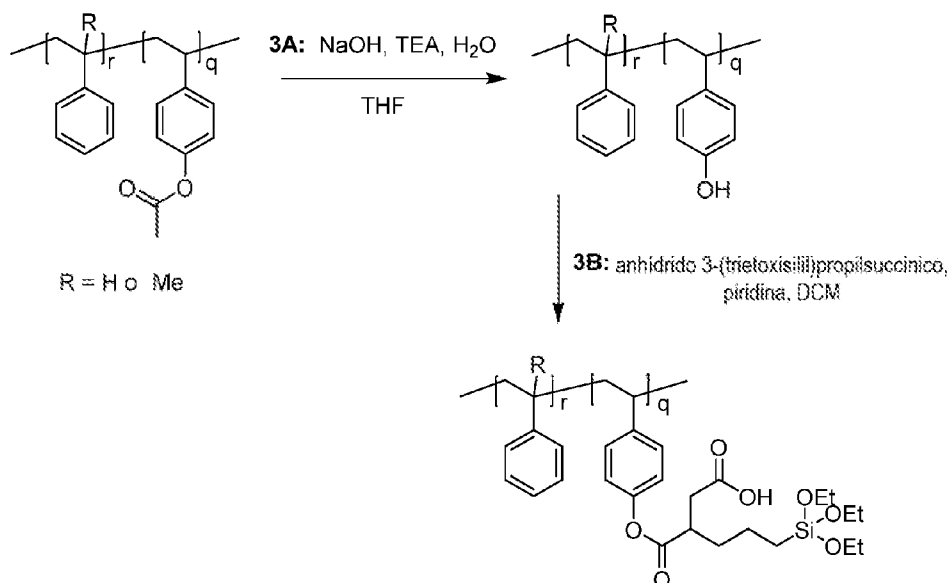
En un matraz de fondo redondo de 3 l y de 3 bocas equipado con un termómetro y una barra agitadora, se cargaron 106,0 g de resina que contiene ácido carboxílico al 10,8 % en moles (900 mmol que contienen 97,0 mmol de unidades de carboxilo) y 2,70 l de DCM. Se colocó la disolución bajo un manto de N₂ y se agitó magnéticamente. Cuando la resina se disolvió completamente, se enfrió el matraz con un baño de hielo/NaCl/agua. Cuando la temperatura alcanzó 2,5 ± 2,5 °C, se añadieron 10,75 g de cloroformiato de etilo (99,1 mmol) seguido por 9,97 g de TEA (98,5 mmol). El tiempo de activación (formación de anhídrido mixto) fue de 32 min a 5 ± 3 °C. Entonces, se cargaron 21,58 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (97,5 mmol). Se retiró el baño de enfriamiento, y se permitió que la reacción se calentara hasta temperatura ambiente. Se permitió que la reacción continuara 25 horas a temperatura ambiente. Se eliminó el compuesto insoluble (clorhidrato de trietilamina) mediante filtración gravimétrica sobre papel de filtro Whatman® n.º 1. Entonces, se añadieron 300 ml de hexanos. Se agitó la mezcla durante 30 minutos y se almacenó en el congelador durante 48 horas. Se permitió que el sistema de dos fases se calentara hasta temperatura ambiente. Se aisló la capa de hexanos superior, y se eliminó el disolvente. Se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante de 2 a 3 días. Se usó etanol seco para ayudar a eliminar los hexanos. El producto céreo pesaba aproximadamente 80 g (63-64% del rendimiento teórico). Un tratamiento final alternativo es eliminar todo el disolvente bajo presión reducida después de que se complete la reacción y disolver el producto en dietil éter o metil terc-butil éter (MTBE). Entonces, la disolución se filtra sobre papel de filtro para eliminar el subproducto de clorhidrato de trietilamina, y se evapora lentamente el disolvente. Se seca el producto a temperatura ambiente bajo presión reducida. El contenido del producto de Si por ICP fue de 19820 ppm. La resonancia magnética nuclear (RMN) de ¹³C y ²⁹Si confirmó del 6,4 al 6,8 % en moles de funcionalización con silano. En la figura 16 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 17, 18 y 19 se proporcionan espectros de TGA, DSC y GPC de muestras del producto de la etapa 2B, respectivamente. En las figuras 20 y 21 también se

proporcionan espectros correspondientes a RMN de ^{13}C y RMN de ^{29}Si para el producto de la etapa 2B, respectivamente.

5 *Ejemplo 1.3: Síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de funcionalización con fenol con anhídrido silano*

10 Los siguiente es un ejemplo de la síntesis de una resina que contiene silano/modificada con éster usando un material de partida modificado con acetoxiestireno, tal como se representa en el esquema 3. En esta realización, se formaron grupos fenol de resinas mediante hidrólisis de funciones acetoxilo, luego se hicieron reaccionar con anhídrido 3-(trietoxisilil)propilsuccínico para proporcionar la formación de la unión éster para formar una resina funcionalizada que tiene la fórmula: resina-OCO-CH(CH₂COOH)((CH₂)₃-Si(OCH₂CH₃)₃). En la figura 1C también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 3



5 Etapa 3A: Síntesis de resina funcionalizada con fenol colgante a partir de la desprotección de acetoxiestireno.

En un matraz de fondo redondo (RBF) de una boca, se cargaron una barra agitadora y 50,0 g de resina que contiene acetoxiestireno al 3,4 % en moles. Se añadió tetrahidrofurano (279 ml). Se agitó la disolución. Se preparó una disolución de 1,76 g de hidróxido de sodio en 9,25 ml de agua desionizada. Cuando la resina de material de partida se disolvió completamente, se añadió la disolución de hidróxido de sodio. Se añadió trietilamina (TEA, 7,43 g), y se equipó el RBF con un condensador. Se calentó la disolución a reflujo durante 4 horas. Se monitorizó la reacción mediante FT-IR. La reacción se consideró completa cuando la banda de carbonilo (1750 cm⁻¹) desapareció completamente. Se detuvo el calentamiento. Se permitió que el matraz se enfriara hasta temperatura ambiente. Se evaporó el THF. Se añadió diclorometano (DCM, 280 ml) al RBF, y se agitó la disolución vigorosamente. Entonces se transfirió la disolución a un embudo de decantación. Se lavó la fase orgánica con 2 × 280 ml de HCl acuoso (1 mol/l) y luego 4 × 280 ml de agua DI. Se secó la fase orgánica sobre sulfato de magnesio. Se filtró el sólido, y se mantuvo el filtrado. Se eliminó el DCM, y se secó el producto sólido a 30 °C bajo presión reducida hasta peso constante.

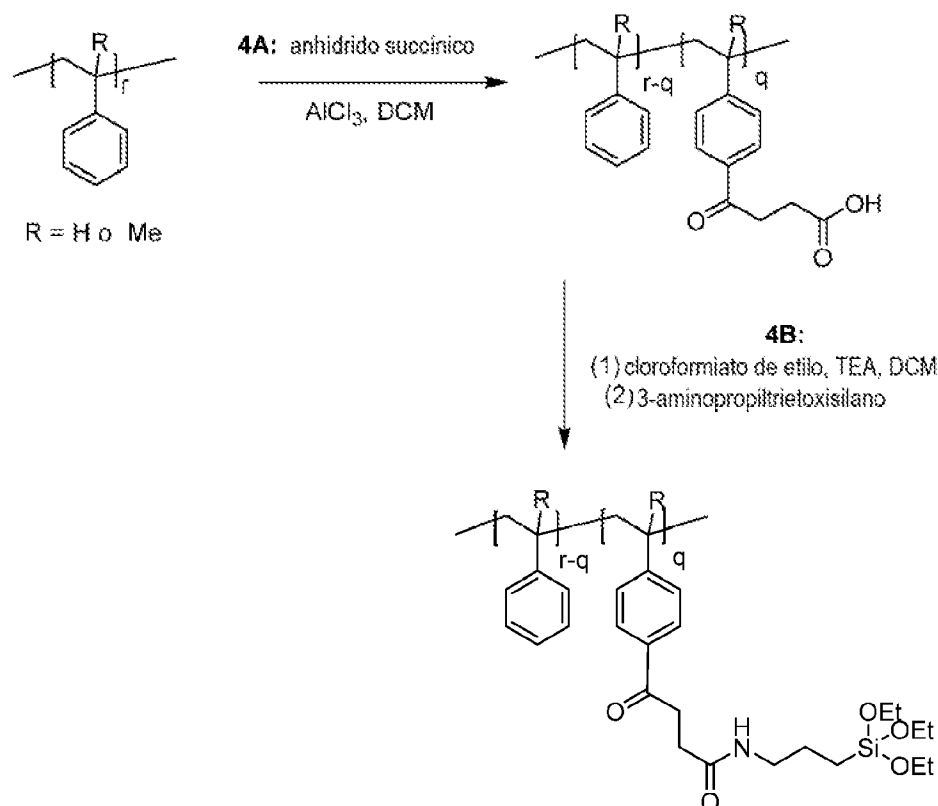
20 Etapa 3B: Síntesis de resina funcionalizada con silano colgante a partir de la modificación con fenol con anhídrido silano.

En un matraz de fondo redondo de 100 ml de una boca, se cargaron una barra agitadora y 5,00 g de resina que contiene hidroxiestireno al 3,4 % en moles (0,0423 mol que contienen 0,0015 mol de unidades de hidroxiestireno). Se añadió DCM (42 ml, 0,04 mol/l en unidades de hidroxiestireno). Cuando la disolución de reacción era transparente, se lavó la disolución con nitrógeno. Se equipó el matraz con un condensador de reflujo, y se añadieron 0,150 g de piridina anhidra (0,0019 mol) seguido por 0,907 g de anhídrido 3-(triethoxisilil)propilsuccínico (0,0030 mol). La reacción continuó a de 38 a 40 °C durante aproximadamente 46 horas. Se eliminó el DCM bajo presión reducida. Se lavó el producto con 50 ml de etanol anhidro (dos veces) y se secó bajo presión reducida a 30 °C hasta peso constante. El rendimiento fue de 2,6 g (48 % del rendimiento teórico). En la figura 22 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 23 y 24 se proporcionan espectros de TGA y DSC de muestra del producto de la etapa 3B, respectivamente.

Ejemplo 1.4: Síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085 (ejemplo de referencia)

En esta realización, se hicieron reaccionar resinas de estireno o poli(alfa-metil)estireno (AMS) con anhídridos, tales como anhídrido succínico, para crear un resto de ácido carboxílico sobre el que se añade el resto de silano, tal como se representa en el esquema 4. En la figura 1D también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 4



- 5 Etapa 4A: Síntesis de resina funcionalizada con COOH colgante a partir del injerto de anhídrido succínico sobre Kristalex™ 3085.

Se equipó un matraz de 2 l de fondo redondo y de 3 bocas con un termómetro, un embudo de adición de presión igualada y un agitador magnético y se colocó bajo N_2 . Entonces, se convirtieron 77,5 g de AlCl_3 anhidro (581,2 mmol) en una suspensión con 260 ml de DCM y se cargaron en el fondo del matraz de fondo redondo con agitación. Un matraz de fondo redondo de 1 l separado se cargó con 100,0 g de Kristalex 3085 (880,4 mmol), 800 ml de DCM y 26,4 g de anhídrido succínico (263,8 mmol) bajo nitrógeno y se agitó magnéticamente hasta la disolución completa de los sólidos. La disolución se transfirió al embudo de adición de presión igualada para la adición gota a gota. La disolución de AlCl_3 y DCM se enfrió con un baño de hielo/ NaCl /agua. La temperatura de la mezcla de reacción se mantuvo entre -3 y 5°C durante la adición lenta de disolución de resina/anhídrido (a lo largo de 160 min). Se permitió que la reacción continuara durante 3 horas después de que se completara la adición, manteniendo la temperatura a 0 - 15°C . Entonces, se añadieron cuidadosamente 600 ml de disolución de HCl ac. 2,5 M. Se agitó el sistema de dos fases a temperatura ambiente durante la noche. Se descartó la fase acuosa. Se añadió DCM a la fase orgánica para alcanzar un volumen total de 1,8 l. La disolución obtenida se dividió en dos porciones iguales. Cada porción se lavó con HCl acuoso 1 M (6 veces), luego con NaCl acuoso 200 g/l (una vez). Las dos porciones se combinaron y se secaron sobre MgSO_4 anhidro. Se retiró el sólido mediante filtración sobre un papel de filtro. Se eliminó el disolvente, y se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante aproximadamente 20 horas. El sólido amarillento pesaba 90,2 g (71 % del rendimiento teórico). En la figura 25 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 26, 27 y 28 se proporcionan espectros de TGA, DSC y GPC de muestra el producto de la etapa 4A, respectivamente. En la tabla 2 a continuación se proporcionan datos de la valoración con ácido.

Tabla 2: Valoración con ácido del producto de la etapa 4A

Ensayo	Peso de la muestra	ml [OH]	Índice de acidez (mg de KOH/g)	% en peso de ácido total
1	0,0476	10,2	114,34	35,94
2	0,0444	10	120,06	37,72
Promedio = 117,20 mg de KOH/g				
Promedio = 2,09 mmol de ácido/g				

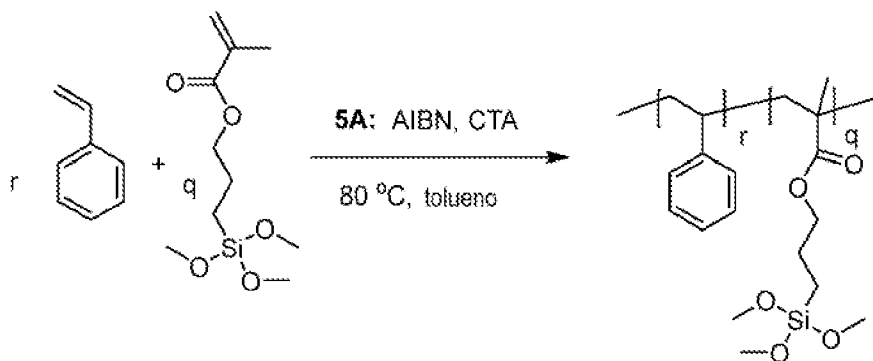
Etapa 4B: Síntesis de resina funcionalizada con silano colgante a partir de la funcionalización con grupo COOH.

Se equipó un matraz de fondo redondo de 1 l y de 3 bocas con un termómetro y se cargó con 72,9 g de Carboxil-Kristalex™-3085 al 27,87 % en moles (515,3 mmol que contienen 143,6 mmol de unidades de carboxilo) y 450 ml de DCM con agitación magnética bajo nitrógeno. Cuando la resina se disolvió completamente, se enfrió el matraz de fondo redondo con un baño de hielo/NaCl/agua. Cuando la temperatura alcanzó $2,5 \pm 2,5$ °C, se añadieron 15,6 g de cloroformiato de etilo (143,8 mmol) seguido por 14,6 g de TEA (144,3 mmol). El tiempo de activación (formación de anhídrido mixto) fue de 12 min a 5 ± 3 °C. Luego, se cargaron 30,3 g de 3-aminopropiltriethoxisilano (136,9 mmol). Se retiró el baño de enfriamiento, y se permitió que la reacción se calentara hasta temperatura ambiente. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 15 horas a temperatura ambiente. Se eliminó el disolvente, y se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante la noche. Entonces, se añadieron 500 ml de dietil éter anhidro bajo nitrógeno. La mezcla se agitó magnéticamente hasta la disolución completa de la resina frente al subproducto insoluble (clorhidrato de trietilamina). El subproducto se eliminó mediante filtración gravimétrica sobre papel de filtro Whatman® n.º 1. Se burbujó N₂ seco a través del filtrado para evaporar la mayor parte del éter. Se secó el producto bajo presión reducida a temperatura ambiente durante la noche. El producto céreo pesaba 92,2 g (90 % del rendimiento teórico). El valor medido por ICP para Si fue de 35700 ppm. Las imágenes de RMN de ²⁹Si y ¹³C NMR indicaron del 13 al 21 % en moles de funcionalización. En la figura 29 se muestra el FT-IR de muestra del producto resultante. En las figuras 30, 31 y 32 se proporcionan espectros de TGA, DSC y GPC de muestra del producto de la etapa 4B, respectivamente. En las figuras 33, 34 y 35 también se proporcionan espectros correspondientes a RMN de ¹H, RMN de ¹³C y RMN de ²⁹Si para el producto de la etapa 4B, respectivamente.

Ejemplo 1.5: Síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de copolimerización por radicales libres

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada avanza desde un punto de partida anterior, donde los monómeros del polímero de resina se hacen reaccionar con restos de silano directamente para formar la resina funcionalizada en una etapa, tal como se representa en el esquema 5. En la figura 1E también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 5



Etapas 5A: Síntesis de resina funcionalizada con silano colgante a partir de la copolimerización por radicales libres con metacrilato silano.

En un matraz de fondo redondo de 500 ml y de tres bocas equipado con un agitador de paletas superior, una sonda de termopar, un condensador de reflujo enfriado con agua y un embudo de adición de 250 ml se cargaron 200 ml de tolueno de calidad para reactivo, 2 g de vinilsilano, 160 g de estireno y 60 g de 2,4-difenil-4-metil-1-penteno (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.) como agente de transferencia de cadena (CTA) y se agitó la carga durante 20 minutos. A esta mezcla se le añadieron entonces 40 g de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (n.º CAS 2530-85-0) y toda la mezcla se calentó hasta 80 °C mientras se aplicaba un rociado lento de nitrógeno para conservar una atmósfera inerte.

En el embudo de adición se cargó una disolución de 4 g de azobisisobutironitrilo (AIBN) disuelto en 100 ml de acetato de etilo/tolueno 50/50 y luego se añadió a lo largo de aproximadamente 4 horas a la mezcla de reacción mientras se mantenía el rociado de nitrógeno y la temperatura de reacción de 80 °C. Esta condición se mantuvo durante 4 horas adicionales antes de que se permitiera que la mezcla se enfriara y el contenido del reactor se descargara a un aparato evaporador de película limpia. Entonces se eliminaron el disolvente, CTA y cualquier monómero sin reaccionar bajo presión reducida de aproximadamente 2 torr a una temperatura de hasta aproximadamente 200 °C. El producto era un sólido pegajoso que contenía algo de CTA residual y que tenía un

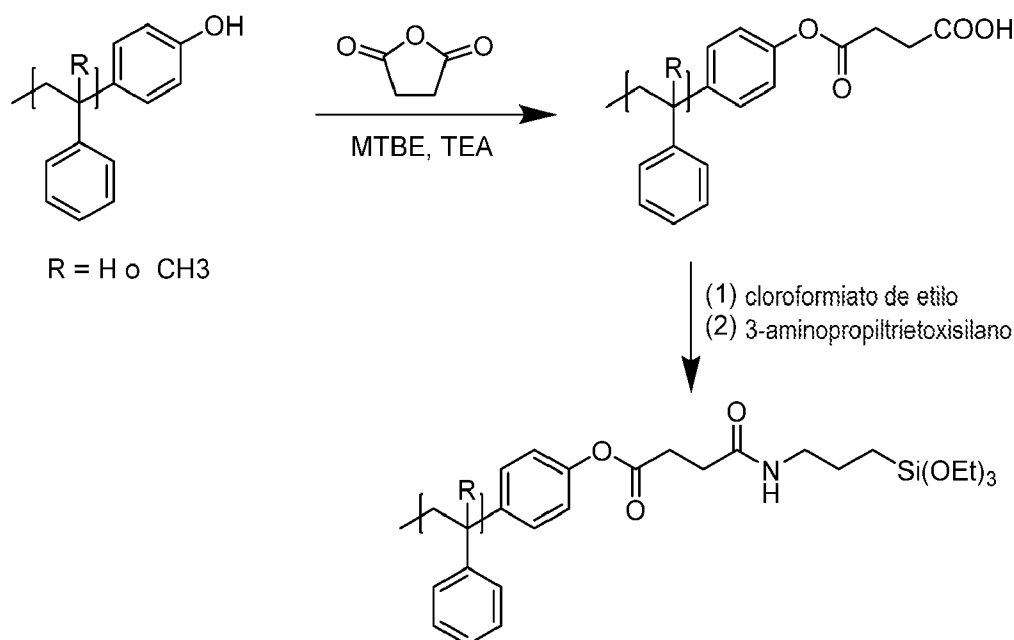
peso molecular (cromatografía en fase gaseosa (GPC), derecha, patrones de poliestireno, figura 36) de 900 (M_n), 3.530 (M_w) y 7.140 (M_z).

El espectro de resonancia magnética nuclear (figura 37) era generalmente consecuente con una estructura de poliestireno y presentaba un pico ancho fuerte a aproximadamente 3,55 ppm para el resto de (trimetoxi)sililo cuya área integrada era también consecuente con la cantidad cargada, indicando una incorporación esencialmente completa del monómero que lleva silicio en la cadena de polímero.

Ejemplo 1.6: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol a través de anhídrido succínico

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada avanza mediante funcionalización con fenol usando anhídrido succínico para formar un derivado con extremos ocupados, tal como se representa en el esquema 6. En la figura 1G también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 6

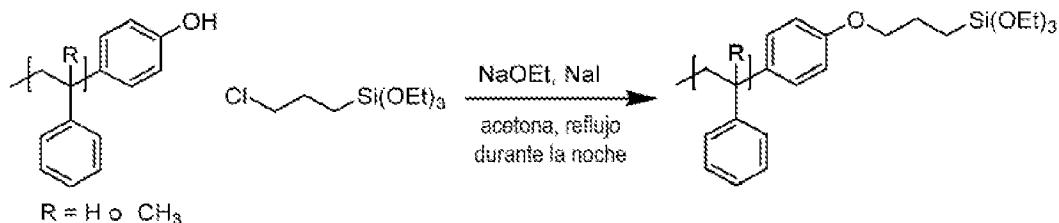


En un matraz de fondo redondo de 1 l equipado con una barra agitadora y un condensador de reflujo se cargaron resina funcionalizada con fenol (56,7 g; que contienen 38,4 mmol de unidades de fenol), MTBE anhidro (380 ml) y trietilamina (5,4 ml; 38,74 mmol). Se agitó la mezcla bajo un manto de N₂. Cuando la resina se disolvió completamente, se añadió anhídrido succínico (3,85 g; 38,47 mmol) de una vez. Se calentó el matraz hasta 57 °C (baño de aceite) durante 17 horas, luego temperatura ambiente durante media hora. Entonces se enfrió la mezcla con un baño de hielo-agua-NaCl. Se añadió cloroformiato de etilo (3,7 ml; 38,7 mmol) a lo largo de 4 min. El tiempo de activación fue de 30 min. Se cargó 3-aminopropiltrietoxisilano (9,0 ml; 38,5 mmol) y se retiró el baño de enfriamiento. El tiempo de reacción (formación de amida) fue de 6 horas a temperatura ambiente. Se eliminó el subproducto sólido mediante filtración. Los compuestos volátiles se separaron bajo presión reducida y el residuo se secó a vacío a temperatura ambiente durante 3 días. El producto de polvo blanco resultante pesaba 58,2 g (85 % del teórico). En las figuras 38 a 41 se exponen espectrografías que incluyen IR, TGA, DSC y GPC, respectivamente.

Ejemplo 1.7: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con cloro-silano

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada avanza en esta realización mediante reacción de (3-cloropropil)triethoxisilano con etóxido de sodio, yoduro de sodio y acetona para producir el derivado de silano con extremos ocupados, tal como se representa en el esquema 7. En la figura 1H también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 7

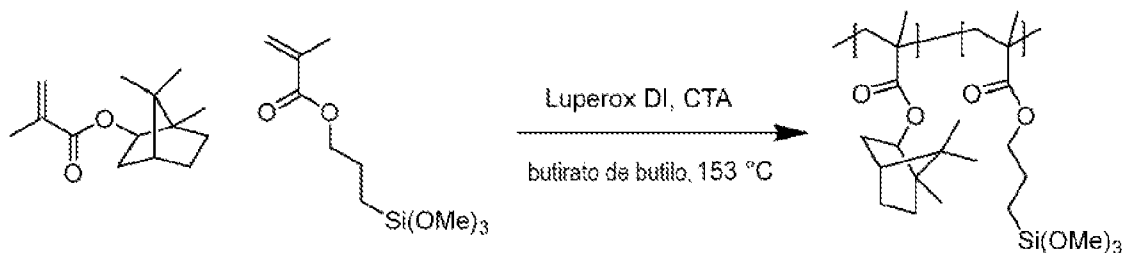


- 5 En un matraz de fondo redondo de 3 bocas equipado con un termómetro, un agitador superior y atmósfera de nitrógeno se cargaron 3 g de resina funcionalizada con fenol (0,677 mmol de fenol por 1 gramo de resina) y 6 ml de acetona (secada sobre sulfato de magnesio). La mezcla de reacción se colocó bajo un manto de nitrógeno y se agitó con un agitador mecánico superior. La mezcla de reacción se calentó hasta de 20 a 25 °C para disolver la resina. Después de disolver la resina en acetona, se añadió etóxido de sodio (0,191 g) a la mezcla de reacción y se agitó durante 15 minutos. Posteriormente, se añadió yoduro de sodio (0,42 g) a de 45 a 50 °C. Entonces se añadió (3-cloropropil)trióxido de silano (0,848 g) y la temperatura de la reacción se ajustó a 55 °C. La mezcla de reacción se agitó durante 24 horas a 55 °C. Después de 24 horas de tiempo de reacción, se añadió n-heptano a la mezcla de reacción para precipitar las sales. Las sales se eliminaron por medio de filtración en un embudo Buchner mediante filtración a través de un lecho de Celite. La mezcla de reacción se separó usando un evaporador rotatorio. El producto amorfo pesaba 3,1 g (88 % de la teoría). El producto final se analizó mediante RMN de ^{29}Si produciendo el gráfico proporcionado en la figura 42.

Ejemplo 1.8: Síntesis de resina que contiene silano colgante por medio de copolimerización de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada colgante en esta realización se logra mediante reacción de metacrilato de isobornilo con metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo en las condiciones expuestas en el esquema 8. En la figura 11 también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 8

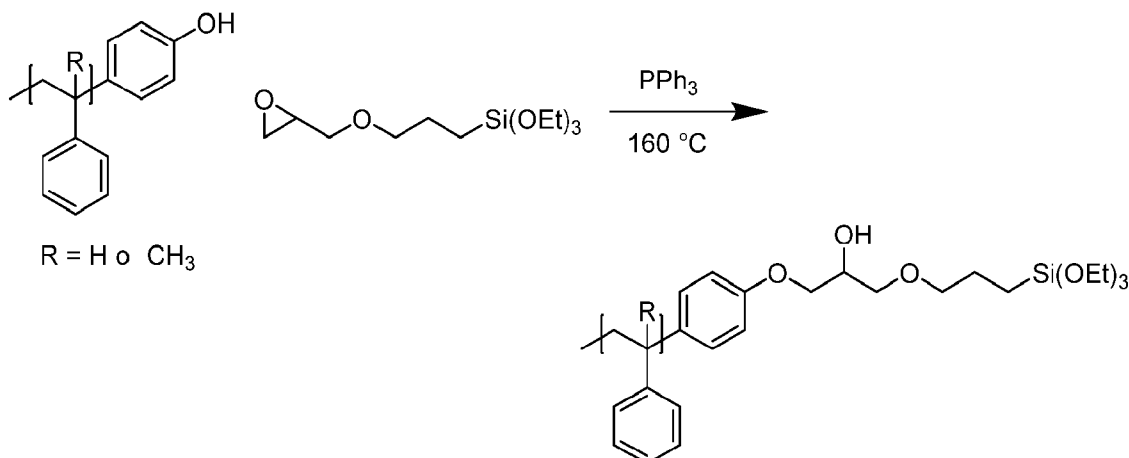


- 30 Un matraz de fondo redondo de 1 l y de 3 bocas equipado con una entrada de nitrógeno, un agitador superior, una sonda de termopar, un condensador de reflujo y un puerto equipado con un embudo de adición de 500 ml se cargó con 250 ml de disolvente de proceso de butirato de butilo. El embudo de adición se cargó con una disolución de 16 g de Luperox DI (peróxido de di-terc-butilo, 8 % en peso sobre los monómeros totales), 40 g de metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo (20 % en peso o 18,3 % molar sobre los monómeros totales), 160 g de metacrilato de isobornilo y 50 ml de butirato de butilo. El reactor se calentó bajo una corriente suave de nitrógeno con agitación hasta 153 °C y se mantuvo a esta temperatura durante el transcurso de la reacción. Los monómeros y la disolución de iniciador se añadieron entonces lentamente, gota a gota, al reactor, a lo largo de 2 horas. Después de que se completara la adición, la mezcla de reacción se mantuvo a 153 °C 3 horas adicionales, luego se enfrió hasta temperatura ambiente bajo una corriente suave continua de nitrógeno. El polímero de producto se obtiene separando el disolvente a vacío hasta aproximadamente 200 °C. Aspecto: sólido amorfo ligeramente turbio, blanco acuoso. Los espectros de ^1H -RMN del producto final proporcionados en la figura 43 presentan un singlete prominente para la funcionalidad trimetoxisililo a 3,57 ppm, donde la carga molar calculada a partir de su integración (frente al área de todos los protones alifáticos) es ~17 % (frente al 18,3 % cargado). El análisis de GPC proporciona un peso molecular, GPC frente a patrones de poliestireno, de M_n 900/ M_w 1.280/ M_z 2.220/ MWD de 1,42. La temperatura de transición vítrea (T_g) determinada mediante DSC fue de 8 °C, tal como se muestra en la figura 44. La figura 45 proporciona los datos de ^{29}Si -RMN, produciendo un 1,87 % de Si (el nivel de Si teórico fue del 2,26 %). La figura 46 expone el espectro de IR del producto. El análisis de ICP del producto indicó un nivel de Si del 1,59 %.

Ejemplo 1.9: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con glicidoxisilano

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada con extremos ocupados se logra mediante reacción de PPh_3 con glicidoxipropiltrietoxisilano, tal como se representa en el esquema 9. En la figura 1J también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 9

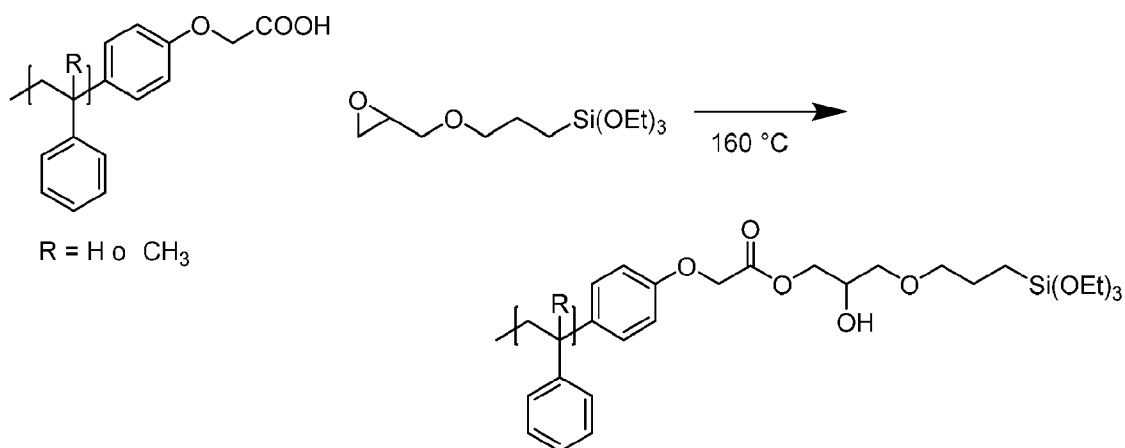


En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y de 500 ml equipado con una barra agitadora magnética y un condensador de reflujo con desbordamiento de gas N_2 se cargaron 150 g de resina funcionalizada con fenol (0,677 mmol de fenol por 1 gramo de resina). La resina se calentó hasta 160 °C usando un baño de aceite de silicio. Entonces, se añadieron 1,5 g de trifetilfosfina al matraz. Después de la disolución completa, se añadieron 27,5 g de 3-glicidoxipropiltrietoxisilano al matraz usando una jeringa. La mezcla de reacción se agitó entonces durante 6 horas a 160 °C. Después de eso, se enfrió la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente. Se disolvió el producto en bruto en metil etil cetona y luego se precipitó en metanol. Se recogió el sólido precipitado y luego se secó bajo presión reducida con purga de N_2 a 80 °C. Se proporcionan espectros de TGA (figura 47) y DSC (figura 48) de muestra del producto. En la figura 49 se expone el análisis mediante ^1H -RMN del producto. La figura 50 proporciona el cromatograma de GPC y la curva de distribución del producto final.

Ejemplo 1.10: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con ácido con glicidoxisilano

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada con extremos ocupados avanzó mediante el uso de una resina de hidrocarburo funcionalizada con ácido con 3-glicidoxipropiltrietoxisilano, tal como se representa en el esquema 10. En la figura 1K también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 10

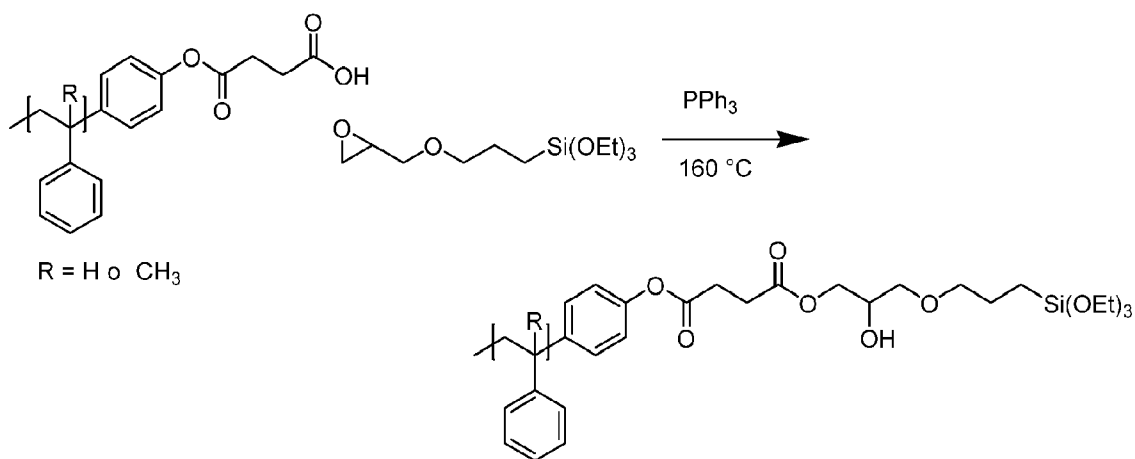


En un matraz de fondo redondo de 100 ml se cargaron 10 g de una resina de hidrocarburo funcionalizada con ácido (0,31 mmol de función ácido por un gramo de resina). La resina se calentó hasta 160 °C en un baño de aceite con agitación magnética bajo gas N₂. A esto se le añadió 1,84 g de 3-glicidoxipropiltrietoxisilano en una porción. Entonces se agitó esta mezcla a 160 °C bajo nitrógeno durante seis horas antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente para proporcionar el producto descrito. Se disolvió el producto en bruto en metil etil cetona y luego se precipitó en metanol. Se recogió el sólido precipitado y luego se secó bajo presión reducida con purga de N₂ a 80 °C. En las figuras 51 a 53 se proporcionan análisis del producto final mediante GPC, ¹H-RMN, TGA, respectivamente.

Ejemplo 1.11: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con glicidoxisilano

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada con extremos ocupados se logró mediante la incubación de 3-glicidoxipropiltrietoxisilano y resina modificada con ácido con trifenilfosfina, tal como se representa en el esquema 11. En la figura 1L también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 11

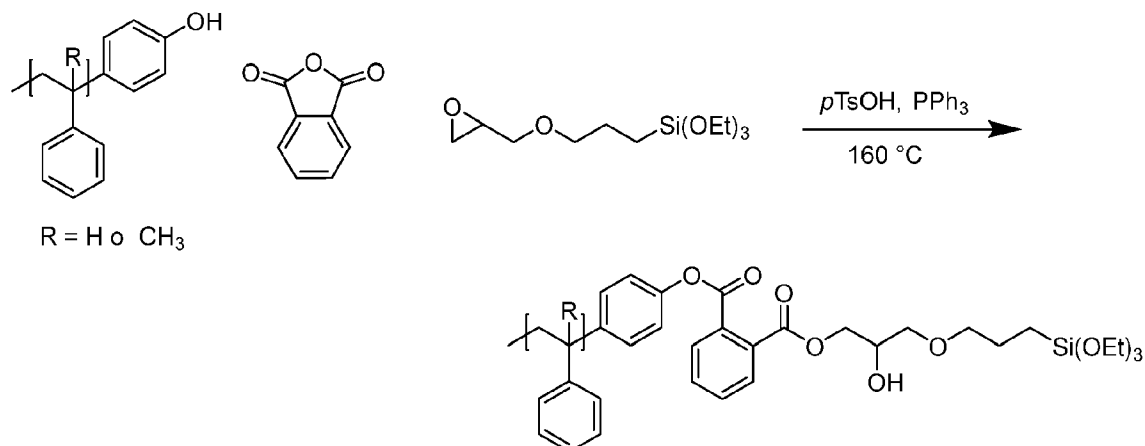


En un matraz de fondo redondo de 3 bocas y de 500 ml equipado con una barra agitadora magnética, un condensador de reflujo y un tabique se añadieron 60 gramos de una resina modificada con ácido (índice de acidez 53 mg de KOH/g) bajo un manto de N₂. Entonces se calentó la resina hasta 180 °C, después de lo cual se añadieron 0,3 g trifenilfosfina al matraz. Tras completarse la disolución, se añadieron 15,76 g de 3-glicidoxipropiltrietoxisilano al matraz en una porción. Entonces se agitó esta mezcla a 180 °C bajo nitrógeno durante seis horas antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente. Se disolvió el producto en bruto en metil etil cetona, luego se precipitó en metanol. Se recogió el sólido precipitado, luego se secó a presión reducida con purga de N₂ a 80 °C. Las figuras 54 a 57 proporcionan el análisis de DSC, GPC, ¹H-RMN y TGA del producto final, respectivamente.

Ejemplo 1.12: Síntesis de resina que contiene silano con extremos ocupados por medio de funcionalización con fenol con anhídrido ftálico y glicidoxisilano

En esta realización, la síntesis de resina funcionalizada se realiza mediante incubación de la unidad de funcionalización con anhídrido ftálico y 3-glicidoxipropiltrietoxisilano para crear una resina funcionalizada con extremos ocupados, tal como se representa en el esquema 12. En la figura 1M también se representan realizaciones a modo de ejemplo de reactivos de partida y productos finales de esta ruta de síntesis.

Esquema 12



En un matraz de fondo redondo de 100 ml equipado con una barra agitadora magnética se cargaron 10 g de resina funcionalizada con fenol (0,677 mmol de fenol por 1 gramo de resina). La resina se calentó hasta 160 °C usando un baño de aceite de silicio. Entonces se añadió ácido p-toluenosulfónico, 0,074 g, al matraz. Después de 15 min, se añadieron 0,98 g de anhídrido ftálico al matraz. Se agitó la mezcla durante 2 horas a 160 °C seguido por adición de 0,1 g de trifetilfosfina y 1,84 g de 3-glicidoxipropiltrietoxisilano. Entonces se agitó la mezcla durante 4 horas adicionales antes de que se enfriara hasta temperatura ambiente. Se disolvió el producto en bruto en metil etil cetona y luego se precipitó en metanol. Se recogió el sólido precipitado y luego se secó bajo presión reducida con purga de N₂ a 80 °C. En la figura 58 se proporciona el producto final analizado mediante ¹H-RMN. El cromatograma de GPC y la curva de distribución del producto final se muestran en la figura 59.

Los métodos anteriores descritos en los ejemplos 1.1 a 1.12 producen diversas composiciones de resinas funcionalizadas obtenidas a través de diferentes rutas de síntesis. Cada ruta puede variarse según procedimientos conocidos para producir resinas que poseen diferentes propiedades, es decir, diferentes grados de funcionalización, diferentes pesos moleculares, diferentes valores de T_g, etc. Aunque se prepararon muchos cientos de tales muestras, en la tabla 3 se proporcionan propiedades químicas y físicas de varios ejemplos de resinas de silano funcionalizadas mediante la modificación de ligadores polares sintetizados tal como se describió anteriormente en los ejemplos 1.1 a 1.5.

Tabla 3: Propiedades a modo de ejemplo de resinas funcionalizadas

Tipo de muestra	M _n	M _w	M _z	PDI	T _g	Si medido por medio de ICP o XRF (ppm)	Si-CH ₂ - (% en moles)	Silano por medio de RMN de ¹³ C amida (% en moles)	Silano por medio de RMN de ¹³ C -Si-(O-CH ₂ -CH ₃) ₃ (% en moles)	Silano por medio de RMN de ²⁹ Si (% en moles)
1	688	5499	24523	5,45	16	273	---	---	---	---
1	740	1209	2316	1,63	36	5500	---	---	---	---
2	629	787	1083	1,25	34	9590*	---	---	---	---
2	642	772	927	1,20	-5	19820	---	6,8	6,4	6,7
2	688	902	1706	1,31	-5	26500	---	5,7	7,2	6,6
3	647	888	1541	1,37	28	394	---	---	---	---
4	534	1133	2439	2,12	-7	16200	7,7	5,9	6,4	6,4
4	733	1452	2699	1,98	-13	29000	18	19	12	12
4	816	2019	5282	2,47	-7	35700	21	27	15	13
2	932	2065	3988	2,22	32	8440	1,4	---	1,7	1,5
2	920	2064	4009	2,24	30	5910	4,4	2,7	4,5	4,0
6	761	1086	1822	1,43	25	9550	---	---	---	---
7	698	967	1624	1,39		30400	---	---	---	---
8	900	1280	2220	1,42	8	15900	---	---	---	1,87
9	743	1168	2262	1,57	21	10500	---	---	---	---
10	862	1905	4635	2,21		11000	---	---	---	---
11	979	1809	4903	1,85	16	14200	---	---	---	---
12	695	1234	3190	1,78		12700	---	---	---	---

*Valor determinado por fluorescencia de rayos X (XRF); todos los demás valores determinados por el tipo de muestra de ICP:

- 1 = ruta colgante de acetoxi
- 2 = ruta de ocupación de extremos con fenol
- 3 = ruta de injerto de anhídrido de silano
- 4 = ruta de injerto de anhídrido succínico
- 5 = ruta de copolimerización de metacrilato silano en un recipiente
- 6 = ruta de ocupación de extremos con éster amida
- 7 = ruta de ocupación de extremos con fenil éter
- 8 = copolímero de metacrilato de isobornilo y metacrilato de 3-(trimetoxisilil)propilo
- 9 = ruta de glicerol éter
- 10 = ruta de éster de glicerol
- 11 = ruta de succinato de glicerol
- 12 = ruta de éter de éster de glicerol

Ejemplo 2: Caracterización analítica de resinas funcionalizadas, métodos generales

Métodos generales: Se completó el análisis analítico de cada producto de resina funcionalizada con silano. Se usó IR para monitorizar las reacciones. Se usó RMN o ICP para confirmar la presencia de silano. Se usaron calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) para evaluar la estabilidad térmica. Se usó GPC para determinar cualquier cambio de peso molecular.

Transformada de Fourier: Se realizó espectroscopia de infrarrojos (FT-IR) usando un espectrómetro PerkinElmer® con una resolución derivada de 8 barridos (PerkinElmer, Waltham, MA, EE. UU.). Las muestras se prepararon disolviendo aproximadamente 10 mg de material en 0,1 ml de DCM. Se colocaron de una a dos gotas de la disolución obtenida en una tarjeta de KBr y se secaron bajo flujo de N₂ durante unos minutos.

Generalmente, el análisis de RMN de ²⁹Si y ¹³C implicaba disolver resina (100-300 mg, dependiendo de la disponibilidad de la muestra) y acetilacetato de cromo (III) (de 16 a 36 mg) en 1 ml de cloroformo deuterado. Las muestras se agitaron a temperatura ambiental hasta que todos los materiales se disolvieron completamente. Se añadió hexametildisiloxano (de 40 a 100 microlitros) a cada disolución como patrón interno y las muestras se agitaron de nuevo brevemente. Entonces, las disoluciones de muestra se transfirieron a tubos de RMN de 5 mm. Los espectros se adquirieron a 26 °C a 125 o 150 MHz para RMN de carbono y 99 o 119 MHz para RMN de silicio. El retraso de relajación fue de 1 a 2 segundos para RMN de carbono y de 5 segundos para RMN de silicio. El número de barridos fue normalmente de 12500 para RMN de carbono y 1250 para RMN de silicio hasta 24000 para RMN de carbono y 7400 para RMN de silicio. Los cálculos del nivel de funcionalidad se completaron usando tanto RMN de silicio como RMN de carbono. La RMN se realizó en un espectrómetro de RMN Bruker 500 MHz Avance II (Bruker Corp., Billerica, MA, EE. UU.), con una frecuencia de ¹H de 500 MHz, una frecuencia de ¹³C de 125 MHz y una frecuencia de ²⁹Si de 99 MHz. También se usó un espectrómetro Agilent DD2 de 600 MHz con una frecuencia de ¹H de 600 MHz, una frecuencia de ¹³C de 150 MHz y una frecuencia de ²⁹Si de 119 MHz para algunas muestras (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.). Todas las muestras se procesaron a 26 ± 1 °C a menos que se especifique lo contrario.

Un procedimiento convencional para ICP incluía la preparación de muestras o bien usando un método de digestión o bien una preparación alternativa en xilenos o un disolvente adecuado seleccionado para la muestra. Para la digestión, se pesaron aproximadamente 250 miligramos de muestra en un tubo de muestra de teflón limpio. Luego, se añadieron 3 ml de ácido nítrico concentrado a cada tubo (grado de trazas metálicas, Fisher Chemical, Whippany, Nueva Jersey, EE. UU.). Entonces se taparon los tubos de muestra y se colocaron en el microondas. Las muestras se digirieron con microondas usando un sistema de digestión con cámara de reacción única Ultrawave (Milestone, Inc., Shelton, CT, EE. UU., tabla 4). El procedimiento de digestión para microondas se enumera a continuación en la tabla 3. Las muestras digeridas se diluyeron hasta un volumen de 25 ml, produciendo una concentración de ácido final de ~10 % de HNO₃ (basándose en el ácido nítrico añadido y el consumo esperado de ácido nítrico durante la digestión). A cada muestra se le añadió un patrón interno de escandio de 1 ppm. Luego, cada muestra, incluidos los blancos del método, se analizó en un instrumento de espectrometría de emisión óptica (OES) PerkinElmer® Optima 2100 ICP (PerkinElmer, Inc., Waltham MA) con una cámara de pulverización ciclónica sin deflectores y un nebulizador concéntrico. El ICP-OES se calibró con un patrón de calibración de 1 ppm y un blanco preparados con matriz compatible. Las condiciones de ICP-OES se proporcionan en la tabla 5.

Tabla 4: Condiciones de preparación de muestras de UltraWAVE

Acción	Temperatura (° C)	Tiempo (min)
Rampa	130	15
Retención	130	5
Rampa	240	20
Retención	240	20

Tabla 5: Condiciones del instrumento de ICP

Potencia de RF de ICP (vatios)	1500
Flujo de gas Ar de plasma (l/min)	18
Flujo de gas Ar auxiliar (l/min)	0,2
Flujo de gas del nebulizador (l/min)	0,6
Velocidad de flujo de la bomba, ml/min	1,25

Los barridos de DSC se realizaron bajo nitrógeno en un calorímetro diferencial de barrido Q200 o Q2000 de TA Instruments (DSC, TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) equipado con un sistema de enfriamiento refrigerado (RCS-90), ambos usando una velocidad de calentamiento de 20 °C/ mín. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se calcularon y notificaron a partir de los segundos perfiles de calentamiento. La TGA se realizó bajo nitrógeno con un analizador termogravimétrico Q500 de TA Instruments (TA Instruments, New Castle, DE, EE. UU.) a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min con una purga de nitrógeno de 50 cc/min.

Las metodologías de GPC fueron las siguientes: para el análisis de GPC, se usó un instrumento HPLC Agilent 1100 (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.) equipado con un detector de índice de refracción (RID). 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 agitaron. Una porción de esta disolución se añadió a un vial. Método de ejecución: Flujo: 1 ml/min, disolvente: THF, tiempo de ejecución: 26 min, temperatura de RID: 30 °C, temperatura de la 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 de 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 usó un instrumento HPLC Agilent 1100 con un detector de índice de refracción Agilent 1260 para el análisis de GPC (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.). La fase móvil usada fue tetrahidrofurano estabilizado con conservante BHT (Mollicrodt Pharmaceuticals, Inc., Staines-upon-Thames, Inglaterra, Reino Unido). La fase estacionaria consistía en tres columnas de Agilent: precolumna PLgel MIXED (5 micrómetros, 7,5 × 300 mm, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, EE. UU.), columna PLgel Mixed C (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 usados fueron patrones de poliestireno monodispersos con un intervalo de peso molecular (PM) de 580 a 4.000.000, aunque también se observaron e incluyeron en la calibración picos para dímero de poliestireno, tetrámero de trímero y pentámero. Se usó tolueno de calidad analítica como marcador de flujo. Se usó una ecuación polinómica de cuarto grado para encontrar el mejor ajuste para el log PM frente al tiempo de retención observado. Los parámetros del instrumento usados para la calibración y el análisis de muestras incluyen una velocidad de flujo de 1,0 ml/min y un volumen de inyección de 50 microlitros, mientras que las columnas y el detector de 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 de GPC con el software Agilent GPC/SEC versión 1.2.3182.29519.

Los parámetros del instrumento usados para la calibración y el análisis de muestras incluyen una velocidad de flujo de 1,0 ml/min y un volumen de inyección de 50 microlitros, mientras que las columnas y el detector de 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.

Para la valoración con ácido de productos intermedios, se pesó la muestra y se añadieron 25 ml de dimetilformamida (DMF) seguido por 25 ml de metanol después de la disolución con agitación. Se permitió que la disolución se agitara durante aproximadamente 1 min y se añadieron diez gotas de disolución de azul de bromotimol (Fluka Chemie AG, ahora Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EE. UU.). La disolución se valoró usando metilato de sodio 0,01 M en metanol hasta pasar el punto de equivalencia (tanto visualmente como usando cálculo).

Ejemplo 3: Composición de caucho que contiene resina funcionalizada con silano

Se preparó una resina funcionalizada con uniones éter a grupos silanol unidos a la estructura principal de la resina (funcionalizada del 10 % en moles al 11 % en moles, resina B) y se añadió a una mezcla de caucho en

cantidades de 10 phr, 20 phr y 30 phr para preparar las mezclas de caucho I1, I2 y I3, respectivamente, tal como se muestra en la tabla 6 (usando caucho de estireno-butadieno (SBR)) y las mezclas de caucho I7, I8 y I9, en la tabla 7 (usando caucho natural (NR)). Se preparó una muestra de resina funcionalizada adicional, sintetizada mediante uniones succinilo a grupos silanol unidos a los grupos laterales de la resina (funcionalizada del 27 al 30 % en moles, resina C) y se añadió a una mezcla de caucho en cantidades de 10 phr, 20 phr y 30 phr para preparar las mezclas de caucho I4, I5 y I6, respectivamente, como también se muestra en la tabla 6 (SBR) y las mezclas de caucho I10, I11 y I12 (NR), en la tabla 7. Las mezclas de caucho C1 a C6 contenían resinas sin el ligador espaciador polar dado a conocer en el presente documento y la mezcla de referencia no contenía ninguna resina.

Tabla 6

Componente*	Ref. 1	C1	C2	C3	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Caucho ^a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sílice ^b	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Resina a ^c	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0
Resina b ^d	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0
Resina c ^e	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30
Antioxidante ^f	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera ^g	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO ^h	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido graso ⁱ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Agente de acoplamiento de silano ^j	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
Subtotal	173,32	183,32	193,32	203,32	183,32	193,32	203,32	183,32	193,32	203,32
Acelerador ^k	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Vulcanizador ^l	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Azufre ^m	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	178,32	188,32	198,32	208,32	188,32	198,32	208,32	188,32	198,32	208,32
Densidad (g/cm ³)	1,16	1,15	1,15	1,14	1,15	1,14	1,13	1,15	1,14	1,13

* Todas las cantidades en partes por cien de caucho (phr) a menos que se indique lo contrario

a: Nipol[®] NS 612 (caucho de estireno-butadieno (SBR), Zeon Corp., Tokuyama, Japón)

b: Ultrasil[®] VN 3GR (Evonik, Wesseling, Alemania)

c: Resina convencional (Kristalex[™] F-85)

d: Resina funcionalizada unida a éter con extremos ocupados al 10 %, según el ejemplo 1.2

e: Resina funcionalizada con succinilo colgante al 30 %, según el ejemplo 1.4

f: 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina)

g: Cera de ozono

h: ZnO

i: Ácido esteárico

j: TESPD – disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo)

k: DPG (1,3-difenilguanidina)

l: CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida)

m: Azufre elemental

Tabla 7

Componente*	Ref. 2	C4	C5	C6	I7	I8	I9	I10	I11	I12
Caucho ^a	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Sílice ^b	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Resina a ^c	0	10	20	30	0	0	0	0	0	0
Resina b ^d	0	0	0	0	10	20	30	0	0	0
Resina c ^e	0	0	0	0	0	0	0	10	20	30
Antioxidante ^f	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Cera ^g	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO ^h	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido graso ⁱ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Agente de acoplamiento de silano ^j	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32	4,32
Subtotal	173,32	183,32	193,32	203,32	183,32	193,32	203,32	183,32	193,32	203,32
Acelerador ^k	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0

Vulcanizador ^l	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Azufre ^m	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Total	178,32	188,32	198,32	208,32	188,32	198,32	208,32	188,32	198,32	208,32
Densidad [g/cm ³]	1,16	1,15	1,15	1,14	1,15	1,14	1,13	1,15	1,14	1,13

* Todas las cantidades en partes por cien de caucho (phr) a menos que se indique lo contrario

a: Caucho natural (NR)

b: Ultrasil[®] VN 3GR (Evonik, Wesseling, Alemania)

c: Resina convencional (Kristalex[™] F-85)

d: Resina funcionalizada unida a éter con extremos ocupados al 10 %, según el ejemplo 1.2

e: Resina funcionalizada con succinilo colgante al 30 %, según el ejemplo 1.4

f: Sirantox[®] 6PPD (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina) (Jiangsu, Sinorgchem Tech. Co., China)

g: Okerin[®] OK 2124 (Paramelt B.V., Países bajos)

h: ZnO Rotsiegel Gran (Grillo ZNO GmbH, Goslar, Alemania)

i: Tefacid RG (ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadena lineal, principalmente ácido palmítico y esteárico) (Aarhus Karlshamn, Karlshamn, Suecia)

j: JH-S75 (disulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo]) (Jingzhou Jiangnan Fine Chemical, Shashi, Jingzhou, Hubei, China)

k: Aceite Denax DPG (1,3-difenilguanidina) (Draslovka A.S., Kolin, República Checa)

l: Vulkacit[®] CZ/EG-C (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CBS) (Lanxess GmbH, Colonia, Alemania)

m: Azufre elemental

La producción de la mezcla se realizó en condiciones convencionales de la industria en dos fases en una mezcladora Brabender de laboratorio de 300 ml con geometría de dos alas (CW Brabender GmbH & Co., South Hackensack, Nueva Jersey, EE. UU.), tal como se muestra en la tabla 8. Se produjeron piezas de prueba a partir de todas las mezclas mediante vulcanización óptima bajo presión a 160 °C (tabla 9), y estas piezas de prueba se usaron para determinar las propiedades del material típicas de la industria del caucho usando los métodos de prueba facilitados a continuación.

Tabla 8

Mezclado para la segunda mezcla de referencia	
Primera etapa de mezclado	
Velocidad del rotor (rpm)	70
Temperatura de partida (°C)	130
Temperatura final (°C)	149
Segunda etapa de mezclado	
Velocidad del rotor	55
Temperatura (°C)	80

Tabla 9

Propiedades del curado	
Dispositivo de medición	NMR 2000 (Alpha Technologies Services, LLC, OH, EE. UU.)
Temp. de curado	160 °C
Propiedades estático-mecánicas	
Análisis de tensión-deformación	Según la norma ISO 37:2011
Propiedades dinámico-mecánicas	
Dispositivo de medición	Eplexor
Temp.	0 °C y 70 °C
Deformación	• 10 % de compresión
	• ± 0,2 % de amplitud de deformación
Frecuencia	10 Hz

Las mezclas de caucho se sometieron a prueba para determinar las propiedades resultantes del neumático, tal como se indica en las tablas 10 y 11 (resultados para mezclas de SBR y mezclas de NR, respectivamente).

Tabla 10

	Ref. 1	C1	C2	C3	I1	I2	I3	I4	I5	I6
Dureza Shore A (TA)	70,1	65,4	61,1	56,8	68,8	68,1	66,9	73,2	79,4	78,5
Dureza Shore A (70 °C)	69,8	64,9	59,5	55,1	67,6	64,8	62,4	71,5	76,5	75,4

Resiliencia (TA)/%	55,6	52,8	49	44,6	45,6	40,6	36,6	50,4	42,4	44,2
Resiliencia (70 °C)/%	65	65,2	63,6	63,4	64,2	61,2	55,4	64,6	57,8	58,6
Diferencia ^a /%	9,4	12,4	14,6	18,8	18,6	20,6	18,8	14,2	15,4	14,4
T @ tan δ (máx.) barrido de temp./°C	-43	-35	-33	-25	-38	-30	-30	-38	-41	-35
Cambio de Tg/°C	0	8	10	18	5	13	13	5	2	8
tan δ (0 °C) a deformación constante	0,199	0,226	0,272	0,349	0,279	0,318	0,347	0,229	0,269	0,244
tan δ (70 °C) a deformación constante	0,089	0,097	0,094	0,096	0,102	0,124	0,161	0,11	0,164	0,149
a: Diferencia (resiliencia a 70 °C - resiliencia a temperatura ambiente)										

Tabla 11

	Ref. 2	C4	C5	C6	I7	I8	I9	I10	I11	I12
Dureza Shore A (TA)	72,0	66,1	63,3	55,6	71,3	72	69,7	75	78,7	82,9
Dureza Shore A (70 °C)	70,9	65,6	59,7	53	63,8	61,2	55,9	69,6	73	76,3
Resiliencia (TA)/%	47,8	42,6	37,4	34,2	36,8	31,4	27,4	41,6	38	36,4
Resiliencia (70 °C)/%	59,8	56,8	55,6	58,2	53,4	45,6	38,6	56,6	51,6	46,8
Diferencia ^a / %	12	14,2	18,2	24	16,6	14,2	11,2	15	13,6	10,4
T @ tan δ (máx.) barrido de temp./°C	-46	-41	-38	-33	-43	-40	-38	-45	-42	-42
Cambio de Tg/°C	0	5	8	13	3	6	8	1	4	4
tan δ (0 °C) a deformación constante	0,183	0,241	0,31	0,363	0,214	0,241	0,271	0,191	0,19	0,198
tan δ (70 °C) a deformación constante	0,131	0,121	0,124	0,133	0,175	0,199	0,251	0,151	0,203	0,257
a: Diferencia (resiliencia a 70 °C - resiliencia a temperatura ambiente)										

- 5 Tal como puede observarse a partir de la tabla 10, la tabla 11 y la figura 60, las resinas que comprenden el ligador polar funcionalizado resuelven los requisitos técnicos contradictorios de un agarre en mojado mejorado con una baja resistencia a la rodadura a un nivel superior. Específicamente, la adición de 10 phr (y 20 phr para SSBR) de resina funcionalizada muestra un valor aumentado de la diferencia de resiliencia a 70 °C y la resiliencia a temperatura ambiente en comparación con la resina no funcionalizada. Esta diferencia se debe
- 10 principalmente a una menor resiliencia a temperatura ambiente, ya que la resiliencia a 70 °C casi no se ve afectada. Además, el agarre en mojado mejora tal como se demuestra por los valores aumentados de tan δ a 0 °C. No obstante, la resistencia a la rodadura no se ve afectada en gran medida, tal como se demuestra por los muy pequeños cambios de los valores de tan δ a 70 °C. Además, la dureza Shore A casi no se ve afectada por la adición de resinas funcionalizadas o incluso aumenta tal como se observa para la resina altamente
- 15 funcionalizada en el compuesto I4-I6 (SBR) y I10-I12 (NR). Tal como puede observarse a partir de estos datos, los efectos son comparables para ambos sistemas de polímeros.

- 20 Las resinas de la invención también se usaron en una mezcla según el documento WO2015153055. Los valores más altos observados de tan δ a 100 °C y el 14 % de deformación que indican una mejora en la durabilidad, tracción y manejo a altas temperaturas que se producen durante el manejo pesado no se observaron para las resinas de la invención proporcionadas en el presente documento. En contraste, los valores de tan δ a 100 °C y el 14 % de deformación disminuyeron para las resinas cuando se usaron en la elaboración realizada según el documento WO 2015/153055.

- 25 *Ejemplo 4: Composiciones de adhesivos de acetato de vinilo-etileno (EVA) que contienen resinas funcionalizadas con silano*

- 30 Tal como se indicó anteriormente, las resinas funcionalizadas descritas en el presente documento confieren cualidades útiles y sorprendentes a una variedad de productos finales y/o usos finales. Uno de tales usos finales son composiciones de adhesivos. En este ejemplo, se preparan y se caracterizan dos composiciones de adhesivos de EVA.

- 35 Se prepararon dos formulaciones adhesivas diferentes mezclando minuciosamente los polímeros, la resina y los antioxidantes especificados, seguido por la adición de las ceras especificadas en las razones mostradas en la tabla 12 a continuación (todos los valores están en % en peso). La resina del ejemplo 1.9, que está funcionalizada tal como se describe en el presente documento, y resina comercial Kristalex™ 3085 (Eastman

Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) se incorporaron a composiciones de adhesivos y se sometieron a prueba. Las formulaciones se mezclaron usando un agitador mecánico equipado con un impulsor helicoidal durante 15 minutos después de que se completaron las adiciones. Las formulaciones VC1 y VE1 se mezclaron a 150 °C y se aplicaron a 130 °C a un sustrato de cartón para las pruebas. Las formulaciones VC2 y VE2 se mezclaron a 180 °C y se aplicaron a 180 °C a sustratos de cartón para las pruebas.

Tabla 12

Resina	Kristalex™ 3085	Ejemplo 1.9	Kristalex™ 3085	Ejemplo 1.9
Adhesivo	VC1	VE1	VC2	VE2
Evatane™ 28-800 (% en peso)	35	35	0	0
Evatane™ 28-40 (% en peso)	0	0	19	19
Evatane™ 28-420 (% en peso)	0	0	21	21
Permalyn™ 6110 (% en peso)	5	5	0	0
Kristalex™ 3085 (% en peso)	30	0	40	0
Resina del ejemplo 1.9 funcionalizada con silano (% en peso)	0	30	0	40
Cera de parafina (p.f. 66-69 °C) (% en peso)	29,6	29,6	0	0
Cera microcristalina Sasolwax™ 3279 (% en peso)	0	0	19,7	19,7
Irganox™ 1010 (% en peso)	0,4	0,4	0,3	0,3

Los adhesivos se caracterizaron usando los siguientes métodos de prueba. La viscosidad Brookfield se sometió a prueba según la norma ASTM D3236, "Método de prueba estándar para la viscosidad aparente de adhesivos de fusión en caliente y materiales de recubrimiento" usando un viscosímetro Brookfield DV-II+ con Thermosel™ y el husillo 27 a la temperatura especificada (AMETEK Brookfield, Middleborough, MA, EE. UU.). El coeficiente de varianza fue del 7 %.

El punto de reblandecimiento de anillo y bola (RBSP) se determinó según la norma ASTM D6493-11 (2015) "Métodos de prueba estándar para el punto de reblandecimiento de resinas de hidrocarburos y resinas a base de colofonia mediante aparato automatizado de anillo y bola" usando un aparato Herzog 754 (PAC, LP, Houston, TX, EE. UU.).

Se prepararon muestras unidas para pruebas de adhesión/desgarro de fibras usando un aparato de pruebas de fusión en caliente modelo ASM-15N fabricado por Mitsubishi Electric Corporation (MEC) en Japón según el método JAI JAI-7-B de la industria japonesa de adhesivos (JAI), con canales de cartón perpendiculares. La prueba de desgarrar de fibras consiste en rasgar manualmente sustratos de cartón pegados en las condiciones de temperatura especificadas, y el porcentaje de desgarrar de fibras se estimó visualmente al 10 % más cercano. Los sustratos de cartón pegados se acondicionaron a temperatura durante al menos 10 horas antes de las pruebas. Se prepararon muestras para las pruebas de temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento (SAFT) y temperatura de fallo de adhesión por pelado (PAFT) siguiendo el método JAI JAI-7-A, y se prepararon muestras para la prueba de poder de retención (modo de pelado) siguiendo el método JAI JAI-7-C. Las pruebas PAFT y SAFT se realizaron con pesos de 100 g y 500 g, respectivamente, a una velocidad de rampa del horno de 0,5 °C/min. Las muestras de poder de retención se sometieron a prueba con un peso de 250 g a la temperatura especificada. Se sometieron a prueba un mínimo de 5 muestras para cada prueba y se notificó el promedio. El cartón ondulado usado fue el tipo acanalado B, 220 g/m² revestimiento Kraft, 220 g/m², revestimiento Kraft (Rengo Co., Ltd., Japón).

La tabla 13 proporciona los resultados de las pruebas de formulación, incluidos los resultados de viscosidad, RBSP y adhesión. En comparación con el adhesivo VC1, el adhesivo VE1 que contiene la resina funcionalizada con silano proporciona una viscosidad del adhesivo notablemente menor. Esta menor viscosidad permite el uso de una temperatura de aplicación más baja mientras que se mantiene un tiempo de fraguado rápido y una excelente adhesión hasta -15 °C. El adhesivo VE2, que también contiene resina funcionalizada con silano, aumentó significativamente la adhesión al cartón corrugado a -7 °C y -15 °C, manteniendo al mismo tiempo una temperatura, viscosidad y tiempos de fraguado SAFT comparables a los del VC2.

Tabla 13

Resina	Kristalex™ 3085	Ejemplo 1.9	Kristalex™ 3085	Ejemplo 1.9
Adhesivo	VC1	VE1	VC2	VE2
Adhesivo RBSP (°C)	76	75	85	85
Viscosidad a 120 °C (cP)	1530	1403	7825	8175
Viscosidad a 140 °C (cP)	810	760	4215	4258

Viscosidad a 160 °C (cP)	467	450	2400	2444
Tiempo abierto (s)	8	5	30	30
Tiempo de fraguado (s)	6	5	10	10
PAFT (JAI)	55 ± 3	48 ± 3	47 ± 2	37 ± 2
SAFT (JAI)	69 ± 3	68 ± 5	62 ± 3	59 ± 8
Poder de retención a 50 °C (pelado JAI) (min)	12 ± 1,4	6 ± 1,1	8 ± 0,7	3 ± 0,7
Adhesión/desgarro de fibras (%)				
TA	100	100	100	100
-7 °C	100	100	20	100
-15 °C	80	80	10	70

Ejemplo 5: Composiciones de adhesivos sensibles a la presión de fusión en caliente que contienen resina funcionalizada con silano

- 5 Se prepararon composiciones de adhesivos sensibles a la presión (PSA) de fusión en caliente a base de estireno-isopreno-estireno (SIS) que comprenden Piccotac™ 1095 (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) como resina fijadora con la resina del ejemplo 1.9 funcionalizada con silano (anterior) y con Kristalex™ 3085 disponible comercialmente (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) como resinas modificadoras de bloque de extremo. De manera similar, se preparó un PSA de referencia sin resina
- 10 modificadora de bloque de extremo. Los componentes de la composición se proporcionan en la tabla 14.

Tabla 14

Componente	Kristalex™ 3085	Resina del ejemplo 1.9	PSA de referencia
	%	%	%
Kraton™ D1161	41,5	41,5	45,3
Piccotac™ 1095	45,6	45,6	49,7
Kristalex™ 3085	8,3	0	0
Resina del ejemplo 1.9	0	8,3	0
Aceite Calsol™ 5550	4,1	4,1	4,5
Irganox™ 1010	0,4	0,4	0,5
Propiedades de la cinta de PSA			
Temp. a Tan-δ máx. (DMA Tg, °C)	4,4	4,4	2,4
Valor a Tan-δ máx.	1,9	2,1	1,9
G' a 25 °C (dyn/cm ² x 10 ⁶)	1,006	0,9446	0,9425
Temp. de 3º cruce de DMA (°C)	102	102	108
Viscosidad Brookfield a 140 °C, husillo 27, ± 7% (cP)	195,500	170,300	475,000
Viscosidad Brookfield a 160 °C (cP)	43,650	40,800	92130
Viscosidad Brookfield a 180 °C (cP)	15,300	14,370	25940
Pegajosidad en bucle en SS, lbs, carga prom.	8,2 ± 0,7	8,4 ± 1	8,7 ± 0,6
Pelado a 180 ° en SS (lbs/pul.)	6,6 ± 0,7	7,8 ± 1	6,4 ± 1,3
Retención a 40 °C (min, 0,5"x0,5", 1000 g)	43 ± 6	46 ± 5	25 ± 7
Retención a 70 °C (min, 1"x1", 1000 g)	51 ± 15	25 ± 6	0
SAFT (°C, 1"x1", 1000 g)	82 ± 3	77 ± 3	82 ± 4

- 15 Las formulaciones se prepararon y mezclaron en un instrumento Brabender Plasti-Corder modelo DR-2072 usando paletas de mezclado de tipo sigma (C.W. Brabender® Instruments, Inc., S. Hackensack, Nueva Jersey, EE. UU.) a 150 °C y 80-100 rpm. El polímero y el antioxidante se preprocesaron en un recipiente lleno durante 10 minutos antes de usarse en una formulación. El polímero preprocesado y la resina se añadieron al recipiente y se
- 20 mezclaron durante 20 minutos. Se añadió aceite gota a gota con mezclado durante un tiempo total de mezclado de 50 minutos.

- Los adhesivos se recubrieron sobre una película Mylar de 50 µm (2 mil) usando un recubridor con cuchilla de fusión en caliente a 140 °C. Los pesos de la capa fueron de 26 ± 2 g/m², y las muestras de cinta recubierta se acondicionaron en un clima de temperatura y humedad controladas (25 °C y 50 % de HR) durante la noche antes
- 25 de someterlas a prueba como adhesivos sensibles a la presión.

Las pruebas de pegajosidad en bucle se realizaron en un aparato de pruebas de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E según la norma PSTC-16 (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). La velocidad de desplazamiento de la cruceta fue de 5 mm/s. En los experimentos, se usó un bucle de cinta de

25 mm × 125 mm. El bucle libre de cinta, sin restricciones por las empuñaduras, tenía 75 mm de largo. Se registró la fuerza máxima por unidad de anchura de la muestra. La altura inicial, medida desde la parte inferior de las empuñaduras 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 1 segundo.

La energía de pelado o fuerza de pelado por anchura unitaria se midió según la norma PSTC 101: Método de prueba A de adhesión por pelado de cintas sensibles a la presión: cintas de una sola capa, adhesión al pelado en un ángulo de 180°. Se sometieron a prueba tiras rectangulares de dimensiones de 25 mm × 250 mm (1" × 10") usando un aparato de pruebas de tracción universal Criterion MTS modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.) a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 5 mm/s (12 pulgadas/ minuto).

La medición de la temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento (SAFT) siguió el método de prueba PSTC-17 para la temperatura de fallo de adhesión por cizallamiento (SAFT) de cinta sensible a la presión y se midió usando un horno de prueba de cizallamiento equipado con un aparato de pruebas de banco de cizallamiento a 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 usando una pasada completa de un rodillo manual convencional de 2 kg (4,5 lb). Las muestras se prepararon y climatizaron durante 30 minutos a 25 °C y el 50 % de humedad relativa, luego se colocaron en el horno y se suspendió de la cinta una carga estática de 500 g. Se equilibró el horno durante 20 minutos a 30 °C y luego se aumentó la temperatura con una velocidad de calentamiento de 0,5 °C/minuto. Se registró el tiempo medido hasta el fallo y se convirtió en una temperatura de fallo en grados Celsius (°C). El número mínimo de muestras para las pruebas SAFT fue de cuatro.

El poder de retención de cizallamiento a 40 °C y 70 °C se midió utilizando un horno de prueba de cizallamiento equipado con un aparato de pruebas de banco de corte a alta temperatura (ChemInstruments, Fairfield, OH, EE. UU.). Se adhirió un área de cinta de 12,5 × 12,5 mm (0,5" × 0,5") o 25 × 25 mm (1" × 1") a un panel de acero inoxidable usando una pasada completa de un rodillo manual convencional de 2 kg (4,5 lb). Las muestras se colocaron en un horno y se climatizaron a 40 °C o 70 °C, respectivamente. Al alcanzar esta temperatura, se suspendió de la cinta una carga estática de 1000 g. Se registró el tiempo medido hasta el fallo. El número mínimo de muestras para las pruebas de poder de retención de cizallamiento fue de cinco.

Aunque la resina del ejemplo 1.9 que comprende resina funcionalizada con silano presenta una Tg significativamente menor que la Kristalex™ 3085 comercial incorporada en el ejemplo comparativo, la resina del ejemplo 1.9 redujo significativamente la viscosidad del adhesivo y mantuvo tanto la pegajosidad en bucle como la adhesión al pelado a 180° sobre acero inoxidable. Sorprendentemente, la resina del ejemplo 1.9 proporciona un tiempo de retención del cizallamiento a 40 °C igual al de la resina comercial de comparación que tiene una Tg más alta. Esta combinación de rendimiento y propiedades físicas permite al formulador ofrecer un procesamiento mejorado y una temperatura de aplicación más baja en comparación con un PSA comparable que usa la resina comparativa. Alternativamente, el formulador puede utilizar la resina modificada para proporcionar un producto con menor viscosidad y temperatura de procesamiento y una mejor adhesión al pelado a 180° y poder de retención a 40 °C y 70 °C en comparación con el adhesivo de referencia sin una resina modificadora de bloque de extremo.

Ejemplo 6: Combinaciones binarias de elastómero termoplástico (TPE) no vulcanizado que contiene resina funcionalizada con silano

Se prepararon combinaciones de elastómeros termoplásticos mezclando minuciosamente la resina del Ejemplo 1.9 (anterior, 20 % en peso) y Kraton™ G-1650 (copolímero de bloque de estireno-etileno/butileno-estireno, Kraton Performance Polymers, Kraton Corporation, Houston, TX, EE. UU., 80 % en peso). Para comparación, se incorporó la resina comercial Kristalex® 3115LV (Eastman Chemical Company, Kingsport, TN, EE. UU.) a la composición en lugar de la resina del ejemplo 1.9. El polímero puro y procesado también se incluyó como referencia.

En este ejemplo se utilizaron los siguientes métodos de prueba. Los compuestos se prepararon mezclando en un instrumento Brabender PL-2000 equipado con un recipiente de mezclado Prep-Mixer™ y cuchillas de rodillos (C.W. Brabender® Instruments, Inc., S. Hackensack, Nueva Jersey, EE. UU.) a 220 °C durante 15 minutos a 75 rpm. Se formaron placas con las combinaciones (5" × 5" × 1/8") y (4" × 4" × 1/4") mediante moldeado por compresión en una prensa Carver calentada a 180 °C y aproximadamente ocho toneladas de presión durante cinco minutos. Las placas se sometieron a prueba para determinar el porcentaje de transmitancia con un instrumento Gardner Haze-Gard Plus n.º 4725 (BYK Additives and Instruments, Wesel, Alemania) que se calibró utilizando los patrones de BYK-Gardner n.ºs 4732 y 4733. Las películas se troquelaron para dar artículos de prueba para diversas pruebas físicas, incluida la resistencia al desgarro, la tracción y la deformación por compresión. El material restante se cortó en trozos del tamaño de gránulos para las mediciones de la velocidad de flujo de la masa fundida.

Las muestras de tracción se troquelaron y se sometieron a prueba según la norma ASTM D638 (tipo V) y se

sometieron a prueba en un aparato de pruebas de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.). Las muestras de desgarro se troquelaron de conformidad 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 aparato de pruebas de tracción universal MTS Criterion modelo C43-104E (MTS Systems Corporation, Eden Prairie, MN, EE. UU.) a una velocidad de cruceta de 500 mm/min. La resistencia al desgarro se midió en las mismas condiciones siguiendo la norma ASTM D624. Se calculó el promedio de los resultados de las seis pruebas.

El índice de flujo de la masa fundida se midió en un instrumento modular de flujo de la masa fundida Ceast a 230 °C con un peso de 2,16 kg (Instron, Norwood, MA, EE. UU.).

Para las pruebas de deformación por compresión, se usó la norma ASTM D395-14. Las muestras de prueba se acondicionaron a temperatura y humedad ambientales durante 24 horas y luego se cortaron en placas de 6 mm de grosor usando un cortador de 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 prueba B. Luego se permitió que las muestras permanecieran en condiciones ambientales constantes de laboratorio o en un horno a 70 °C durante 22 horas. Las mediciones de grosor se tomaron antes de la compresión y 30 minutos después de una fase de acondicionamiento después de retirarse del dispositivo. Los resultados calculados se notifican según la norma ASTM 395-14.

La prueba de dureza se realizó según la norma ASTM D2240-05. Las muestras se midieron a partir de las mismas placas de 6 mm usadas para las pruebas de compresión, pero sólo antes de cortar las muestras de compresión. Se usó un durómetro Shore A de "tipo B" junto con una mesa de laboratorio muy densa como base para las pruebas. Las mediciones se recogieron y se registraron de conformidad con la norma ASTM D2240-05.

La tabla 15 muestra los resultados de prueba de combinación, que muestran el sorprendente aumento en la resistencia al desgarro, el % del módulo, la tracción y la disminución en la deformación por compresión.

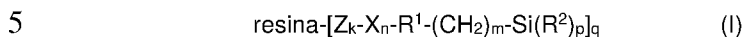
Tabla 15

	CC	Comparación	Control de referencia
Resina de prueba	Resina del ejemplo 1.9	Kristalex™ 3115LV	Sin resina
Resistencia al desgarro (lbf/pul.)	228 ± 18	309 ± 17	142 ± 14
50 % del módulo (psi, ± 20)	702	744	259
100 % del módulo (psi, ± 20)	708	743	311
200 % del módulo (psi, ± 20)	760	819	338
300 % del módulo (psi, ± 20)	829	911	364
Resistencia a la tracción a la rotura - (psi)	1715 ± 278	1884 ± 104	615 ± 450
% de alargamiento	3236 ± 333	3521 ± 201	2195 ± 1184
Módulo de Young (ksi)	4,4	5,3	0,8
Shore A	86	85	68
Shore D	27	27	15
MFR 230 °C/2,16 kg (g/10 min)	2,4	3,3	0,65
Deformación por compresión a TA % (± 2)	36	36	42
Deformación por compresión a 70 °C (± 2)	89	94	84

Tal como puede observarse en la tabla 15, la combinación de TPE que comprende la resina funcionalizada con silano mejoró la deformación por compresión a temperatura ambiente, la resistencia al desgarro, el módulo, la resistencia a la tracción y el alargamiento en comparación con el polímero puro sin el aumento grande y desfavorable en la deformación por compresión a 70 °C que resulta cuando se usa la resina no modificada Kristalex™ 3115LV.

REIVINDICACIONES

1. Resina funcionalizada que comprende la fórmula I:



en donde Z es un grupo aromático o un grupo alifático, que comprende opcionalmente un heteroátomo;

en donde X es oxígeno;

10 en donde R^1 comprende uno o más de un grupo alifático y/o aromático C_1 a C_{18} y/o un grupo de unión que comprende un heteroátomo;

15 en donde cada R^2 es igual o diferente y se selecciona independientemente de un alcoxilo, ariloxilo, alquilo, arilo C_1 a C_{18} o H, u OH, y está opcionalmente ramificado, y en donde al menos un R^2 es alcoxilo, ariloxilo C_1 a C_{18} o H, u OH;

en donde q es un número entero de al menos 1;

20 en donde k es 1;

en donde n es un número entero de desde 1 hasta 10;

en donde m es un número entero de desde 0 hasta 10; y,

25 en donde p es 1, 2 o 3

en donde la resina tiene un índice de polidispersidad (PDI) de 1 a 10, y

30 en donde la resina tiene una temperatura de transición vítrea T_g de menos de 200 °C.

2. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la resina se obtiene polimerizando o copolimerizando uno o más de un monómero alifático insaturado, terpenos, ácido de colofonia, monómeros cicloaromáticos insaturados, monómeros cicloalifáticos insaturados, ácidos grasos insaturados, metacrilatos, monómeros aromáticos insaturados, monómeros aromáticos de vinilo y/o una mezcla de monómeros alifáticos/aromáticos insaturados, y/o

en donde la resina está hidrogenada, parcialmente hidrogenada o no hidrogenada.

40 3. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde q es un número entero de desde 2 hasta 8, o en donde n es un número entero de desde 1 hasta 4.

4. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde $-[Z_k-X_n-R^1-(CH_2)_m-Si(R^2)_p]_q$ de fórmula I está situado en uno o más extremos de la resina funcionalizada, está distribuido aleatoriamente por toda la resina funcionalizada o está presente en bloques por toda la resina funcionalizada.

45 5. Resina funcionalizada según la reivindicación 2, en donde:

los monómeros aromáticos y/o monómero aromático de vinilo comprenden uno o más de estireno, viniltolueno,

50 alfa-metilestireno y/o diisopropilbenceno, o

en donde el monómero alifático comprende uno o más de piperilenos C_5 , cumarona, indeno y/o dicitopentadieno.

55 6. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde:

X comprende un fenol, un hidroxilo, una amina, un imidazol, una amida, un polisulfuro, un sulfóxido, una sulfona, una sulfonamida, un sulfonio, un amonio, un ácido carboxílico, un éster, un tioéster, un éter, una maleimida, un carbamato, cianato, isocianato, tiocianato, un piridinio, o combinaciones de los mismos,

60 R^1 es una cadena de carbono C_1 a C_{10} o una cadena de carbono C_1 a C_5 ,

R^2 es un grupo alcoxilo, ariloxilo, alquilo o arilo C_1 a C_{10} , o un grupo alcoxilo, ariloxilo, alquilo o arilo C_1 a C_5 , y está opcionalmente ramificado,

65 Z es un grupo aromático de 6 miembros, o un grupo cicloalifático saturado o insaturado.

7. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde cada R^2 se selecciona independientemente de un grupo metoxilo, hidroxilo, etoxilo y propoxilo.

5 8. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina es del 0,001 al 100 % en moles.

9. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la resina tiene un peso molecular promedio en peso de 200 a 200.000 g/mol; o en donde la resina tiene un peso molecular de desde 400 g/mol hasta 2.000 g/mol.

10 10. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la T_g es menor de 160 °C.

11. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la cantidad de grupos que contienen silano injertados sobre la resina es de desde el 0,01 hasta el 30 % en moles o del 0,01 al 50 % en moles.

15 12. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde el índice de polidispersidad (PDI) es de 1 a 5.

13. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde el PDI es de desde 1 hasta 2.

20 14. La resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde la resina funcionalizada está unida a una partícula de sílice mediante un resto Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$.

25 15. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde una molécula de resina funcionalizada está unida a una segunda molécula de resina funcionalizada mediante un resto Si-O-Si tras la hidrólisis de al menos un grupo $-R^2$.

16. Resina funcionalizada según la reivindicación 1, en donde

30 R^1 es uno o más de $-O-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, $O-CO-R^3-(CH_2)_2-$, $-O-CH_2-R^3-(CH_2)_2-$, $-CO-R^3-(CH_2)_2-$ y $-CO-NH-R^3-(CH_2)_2-$, y

R^3 es una cadena de carbono alifática o aromática C_1 a C_8 , opcionalmente ramificada, y/o que comprende opcionalmente uno o más heteroátomos.

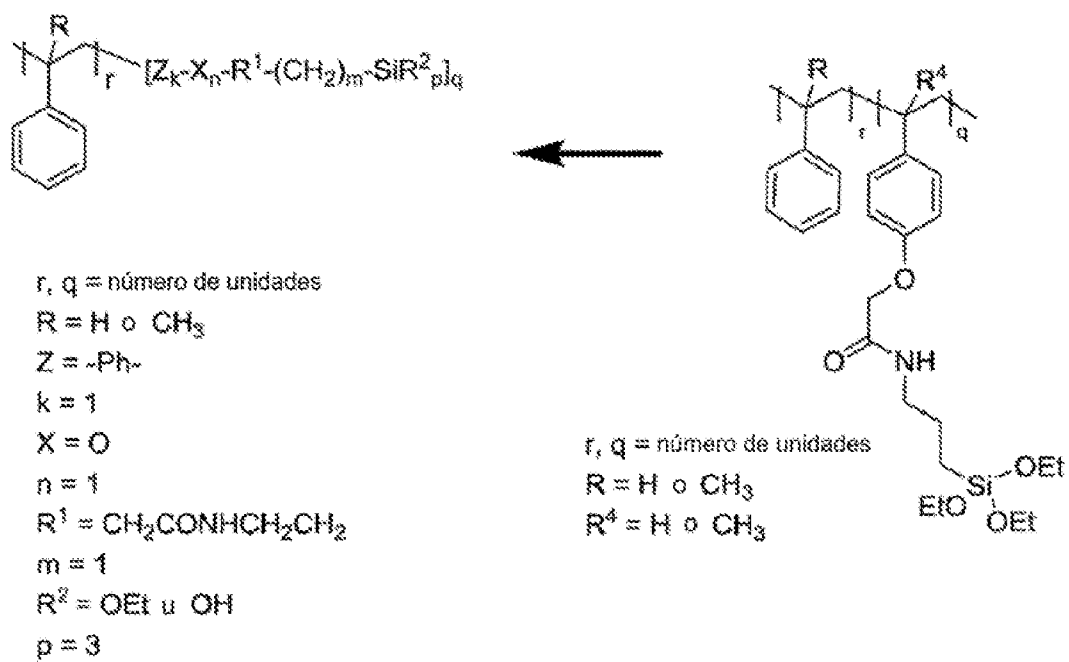


FIG. 1A

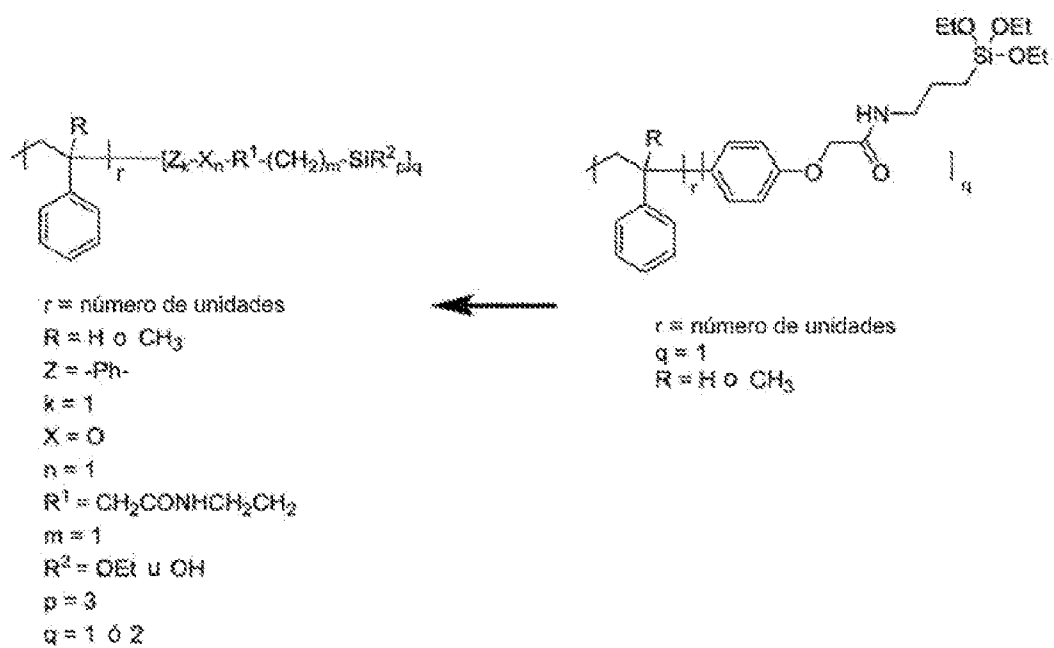


FIG. 1B

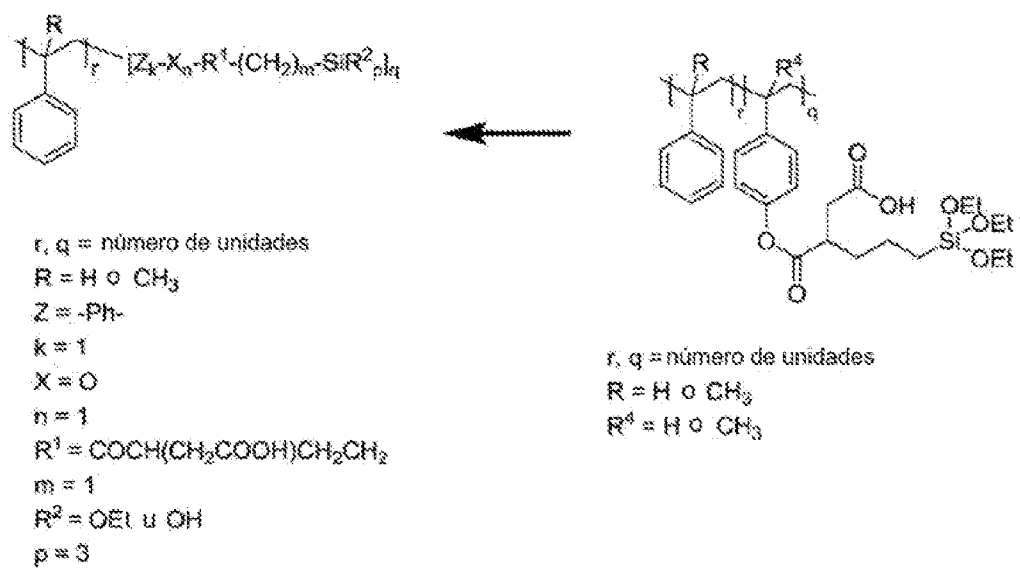


FIG. 1C

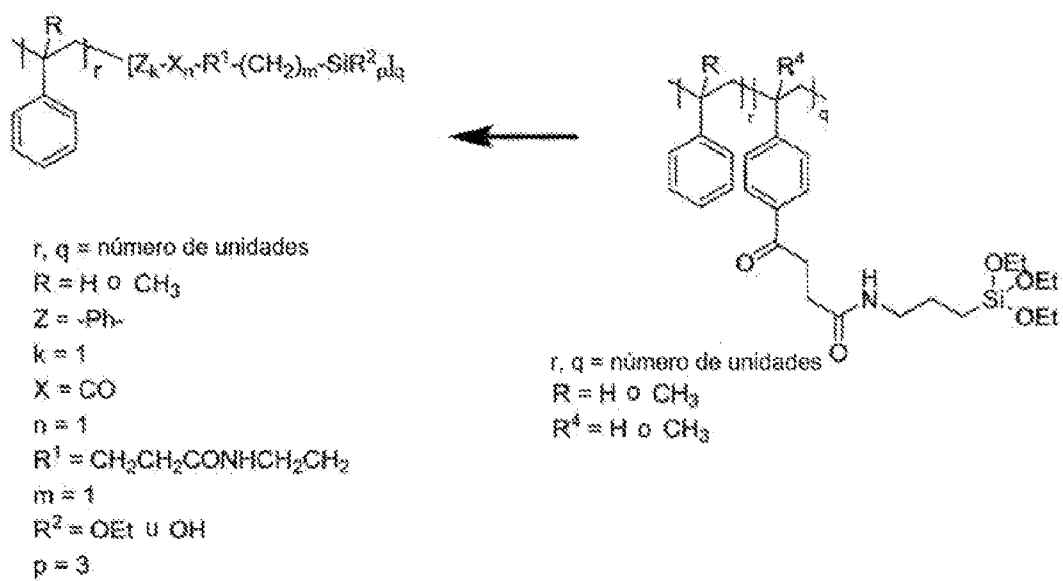


FIG. 1D

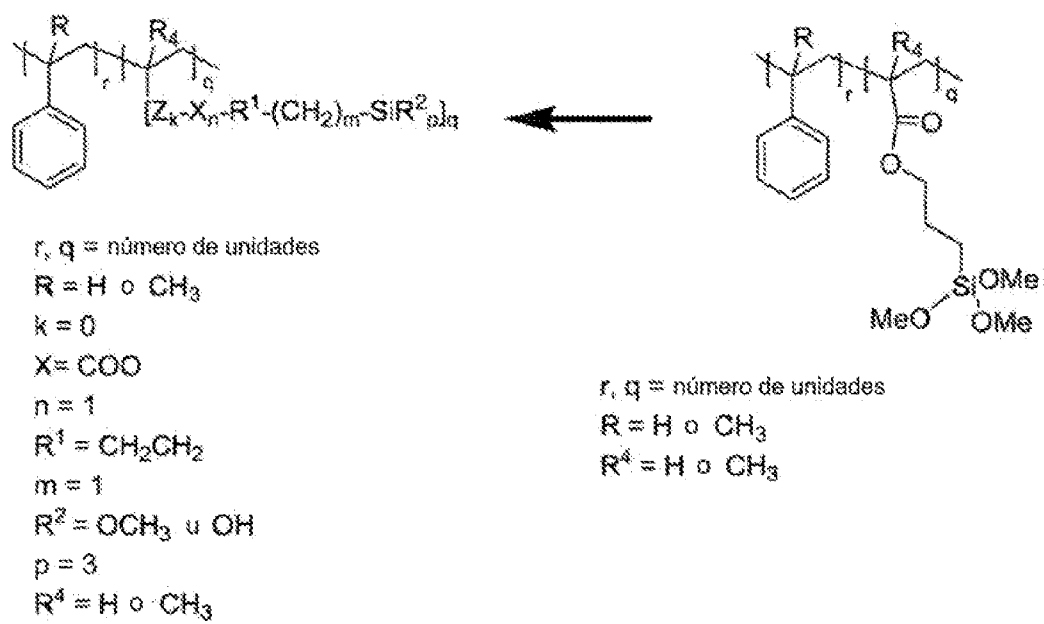


FIG. 1E

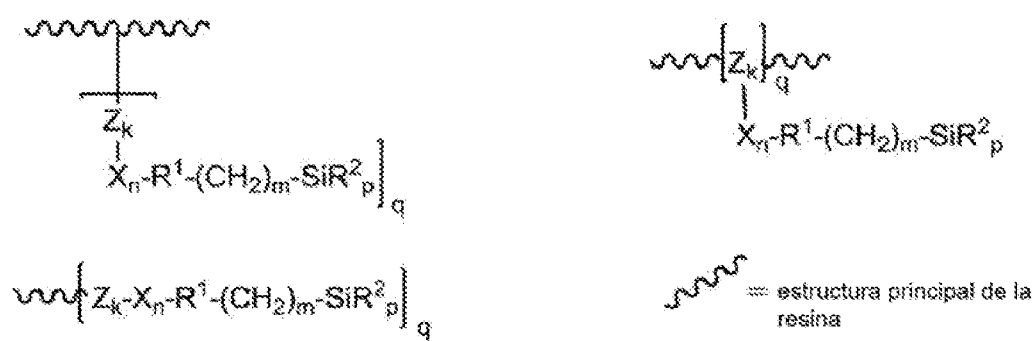


FIG. 1F

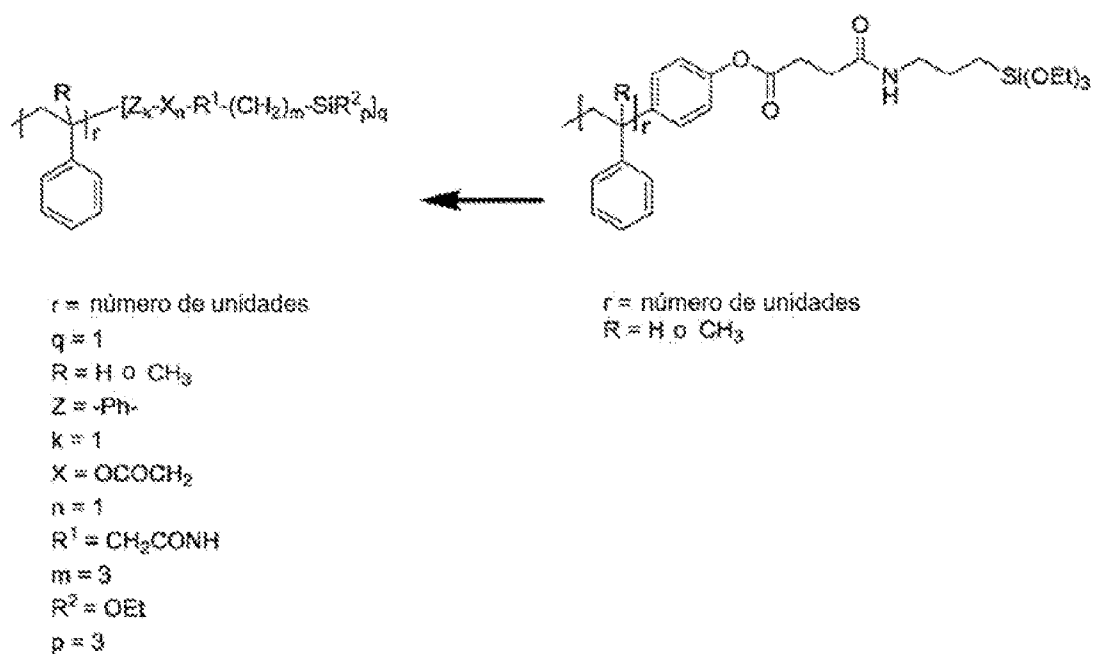


FIG. 1G

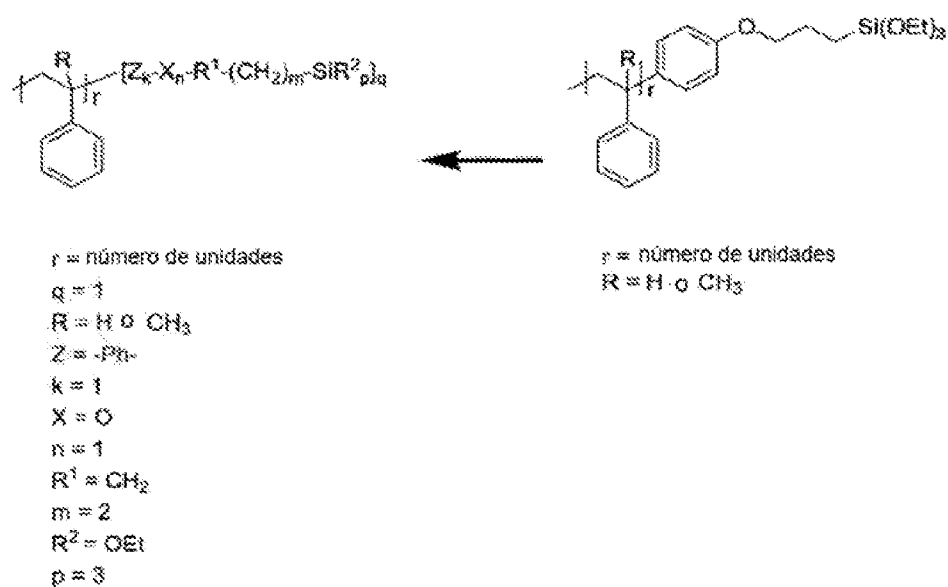


FIG. 1H

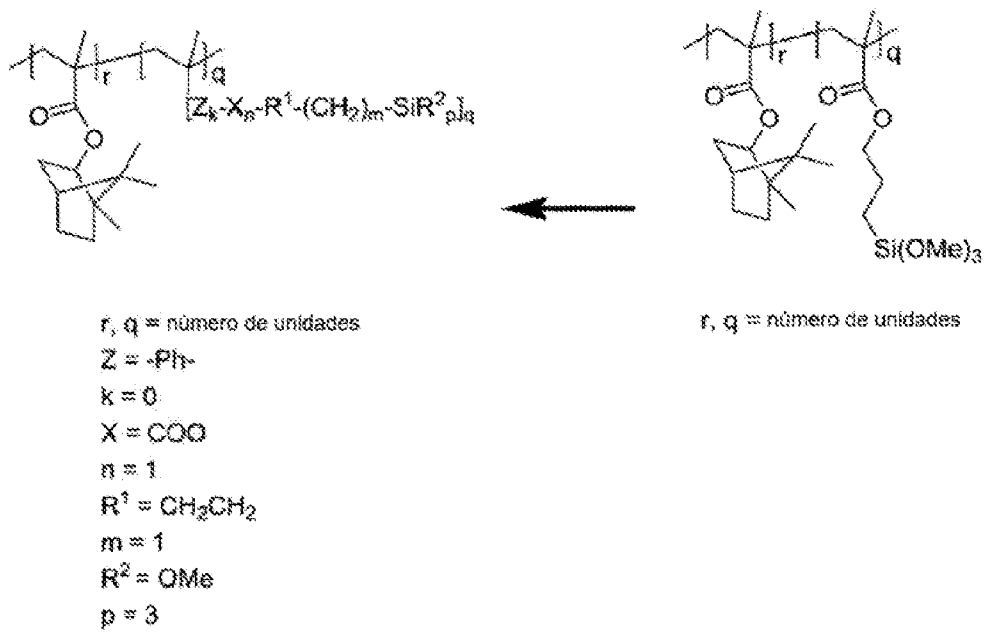


FIG. 1I

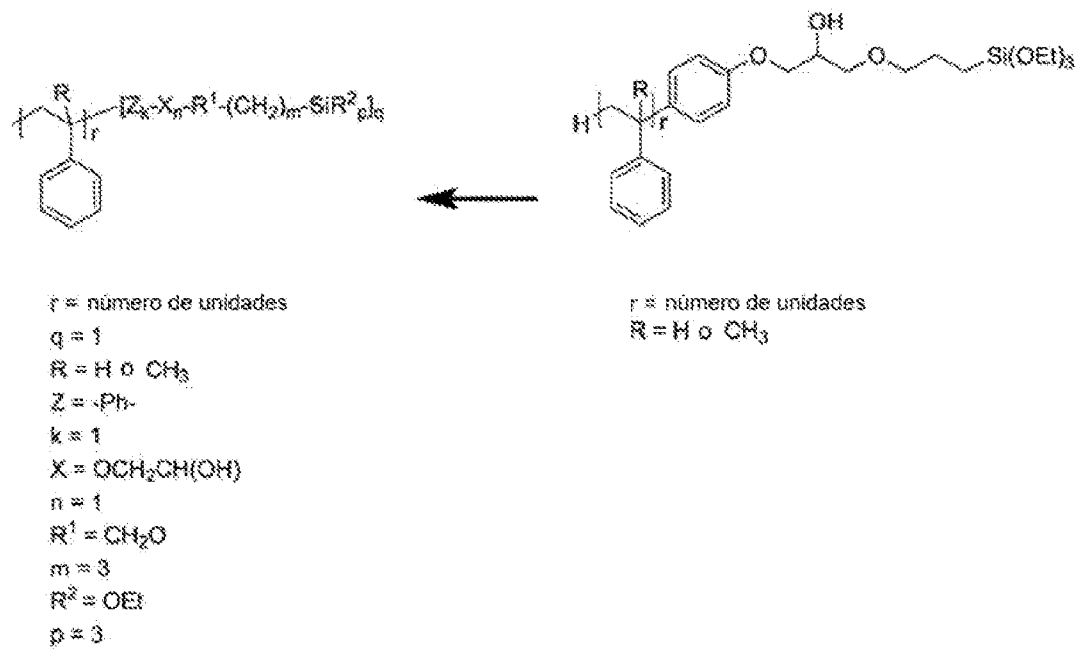


FIG. 1J

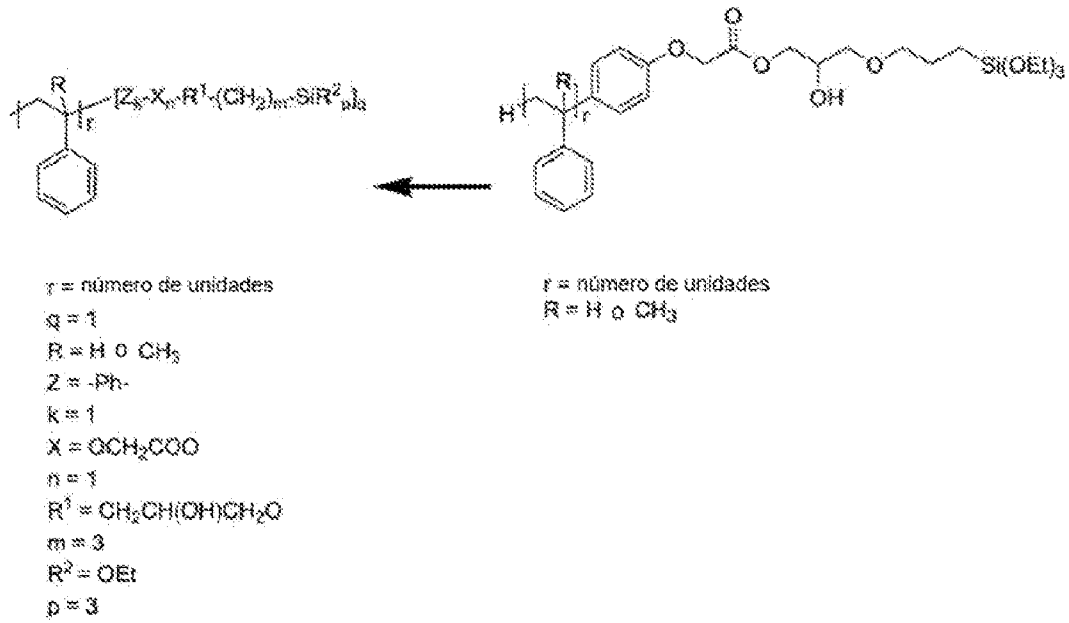


FIG. 1K

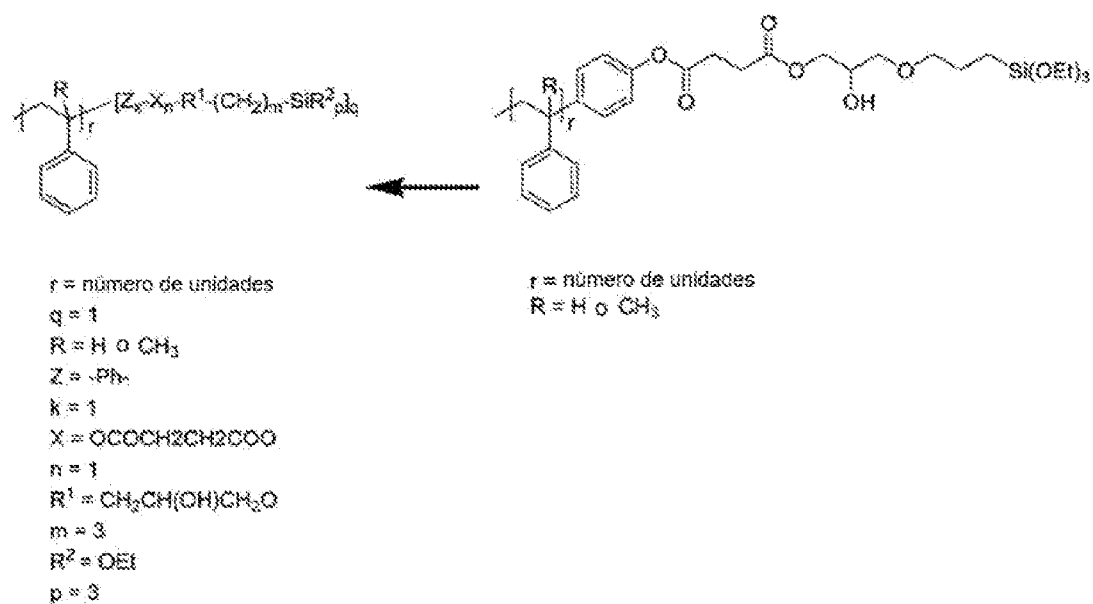


FIG. 1L

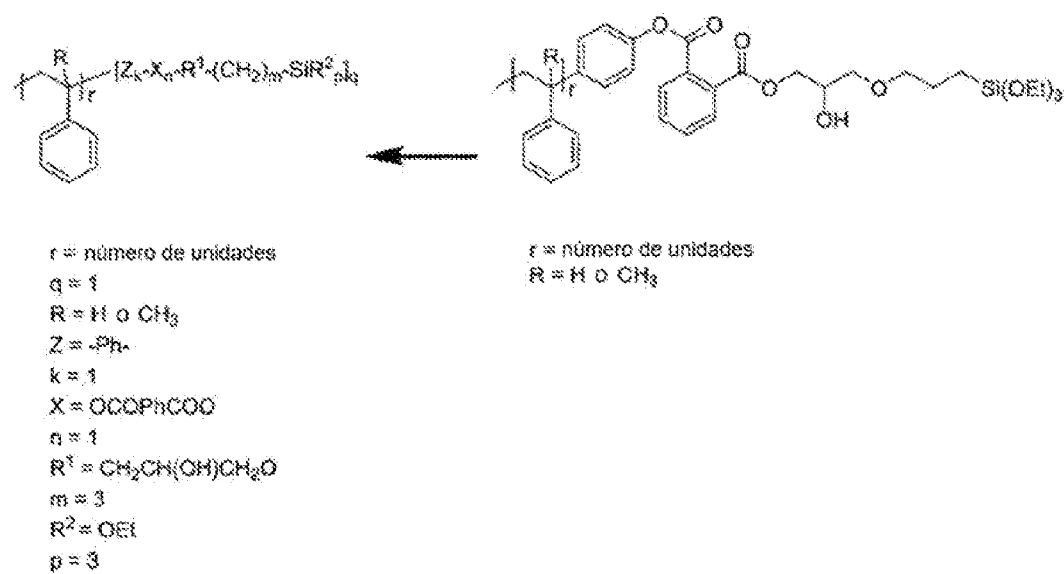


FIG. 1M

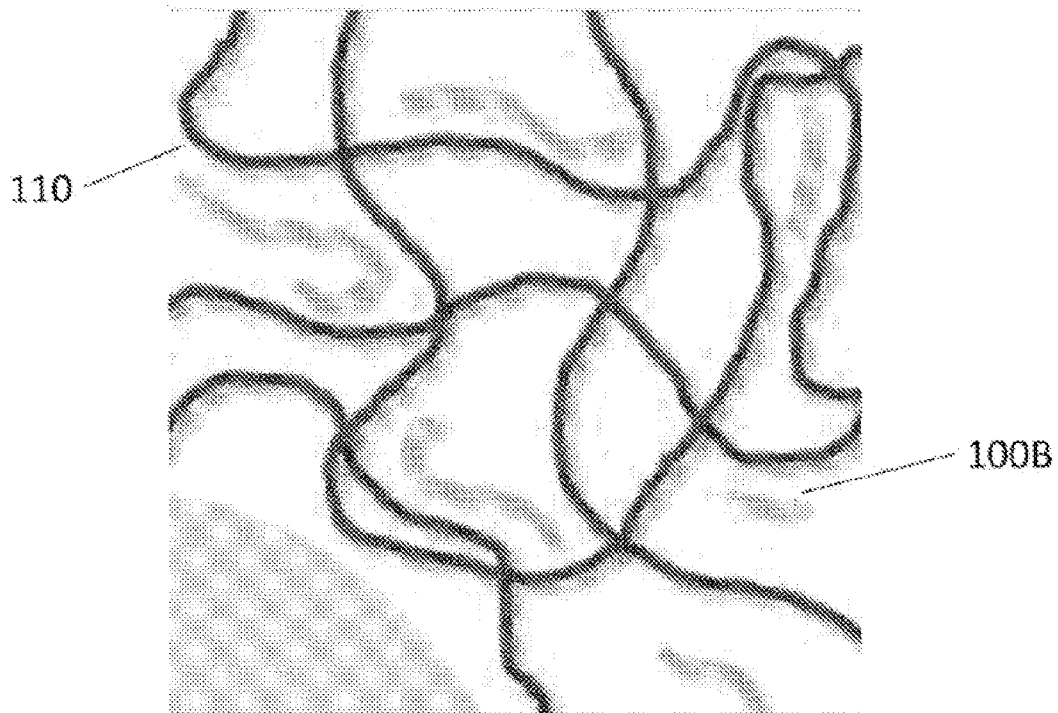


FIG. 2A

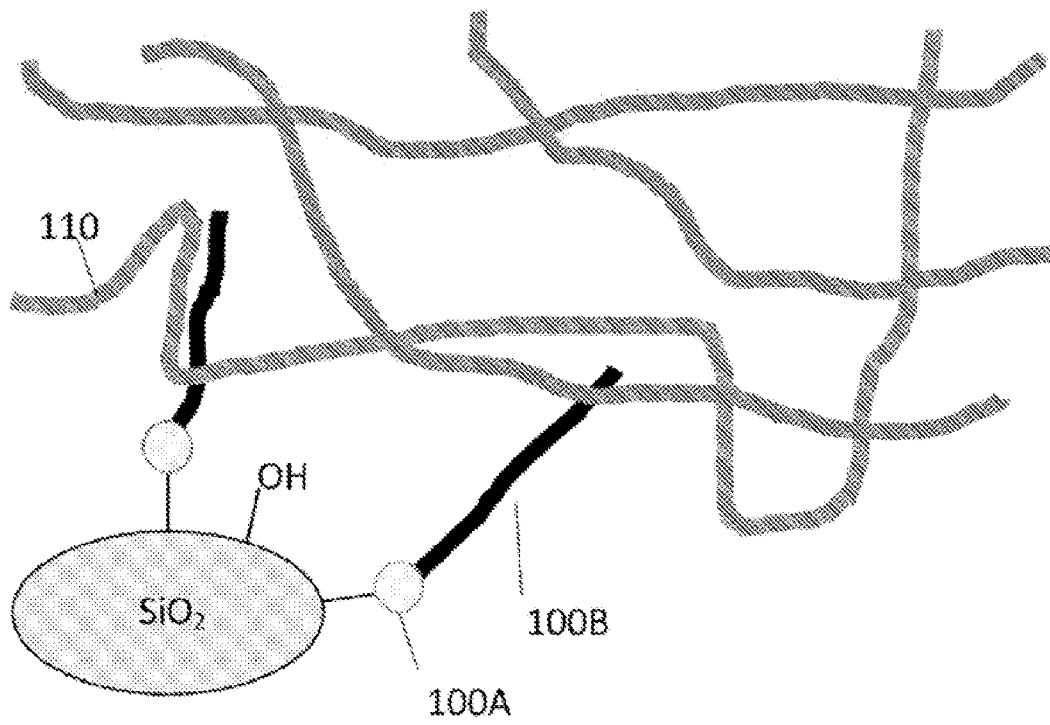


FIG. 2B

FIG. 3

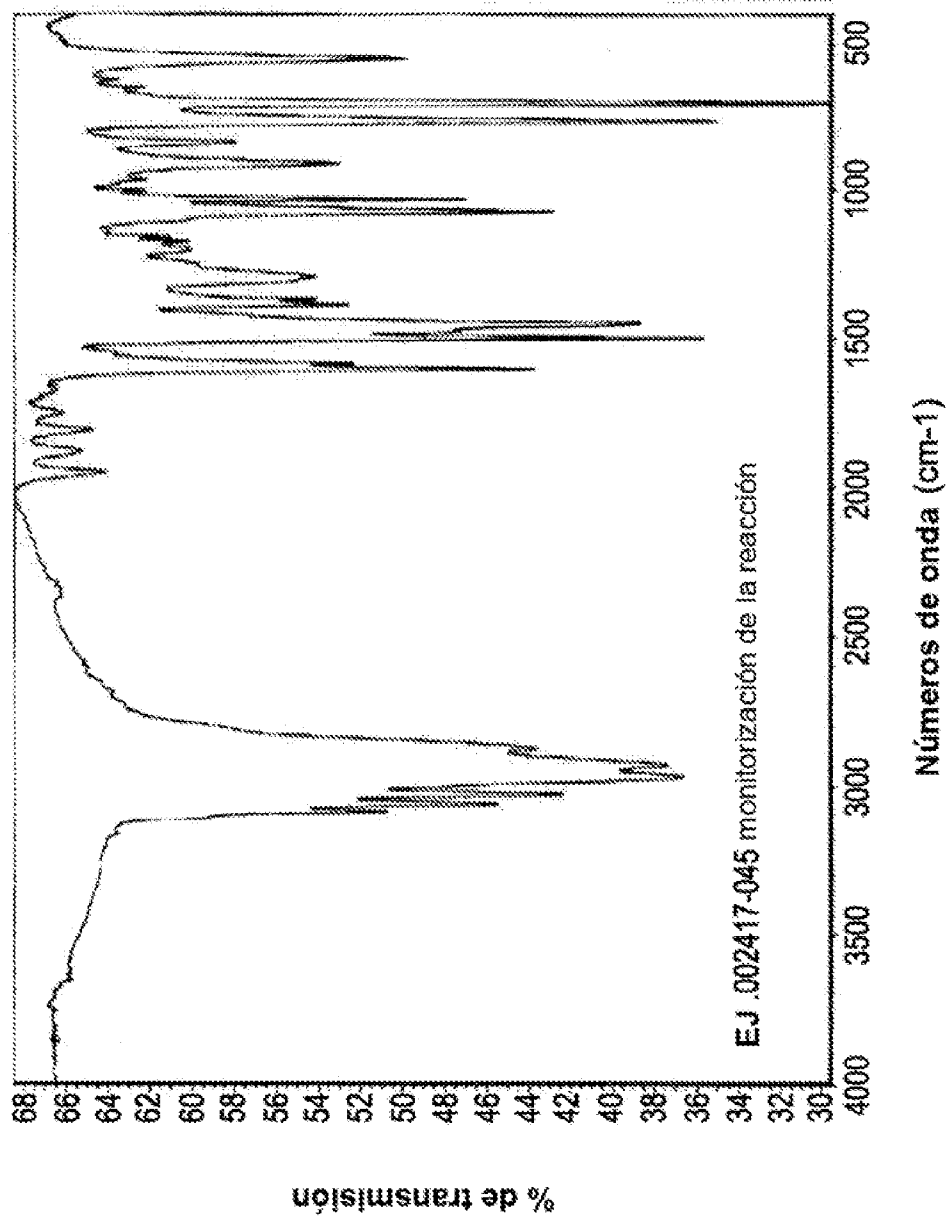


FIG. 4

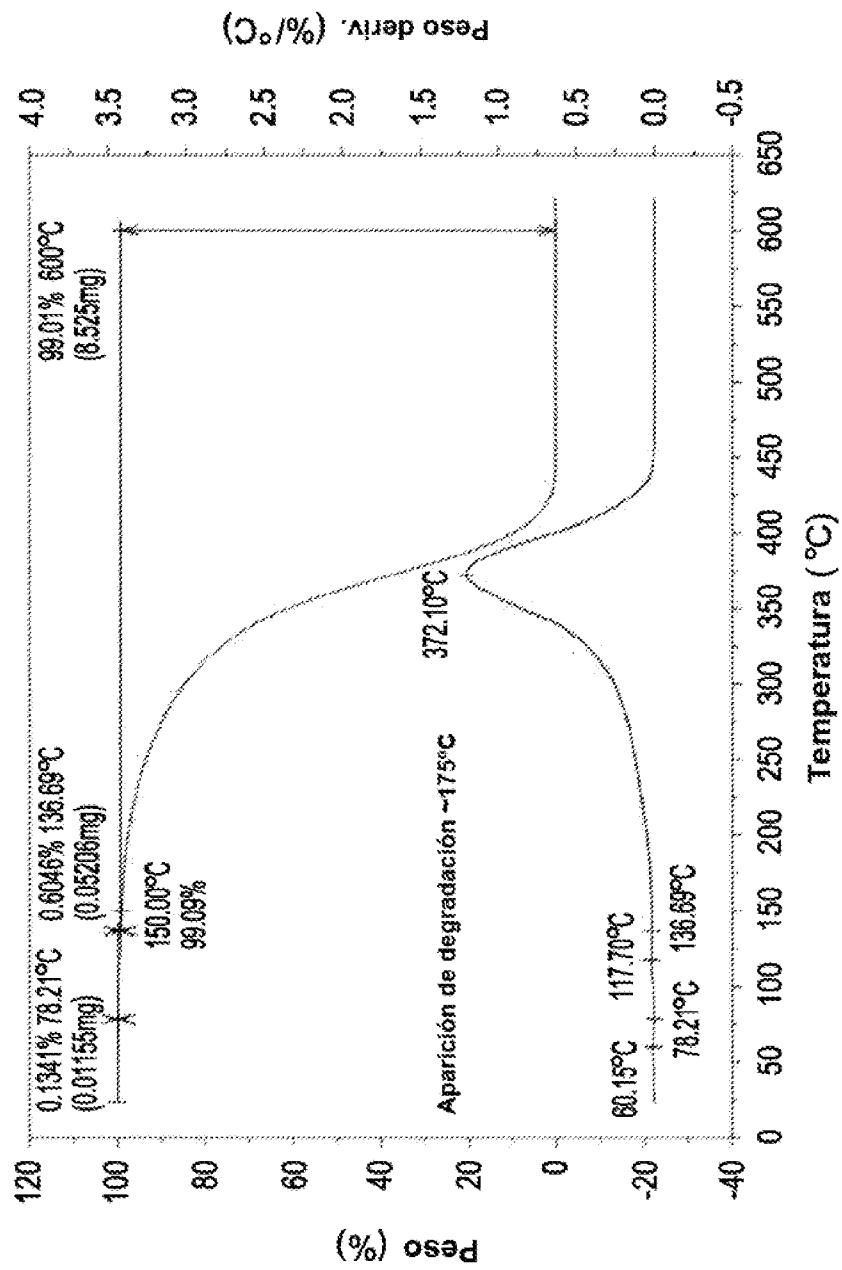


FIG. 5

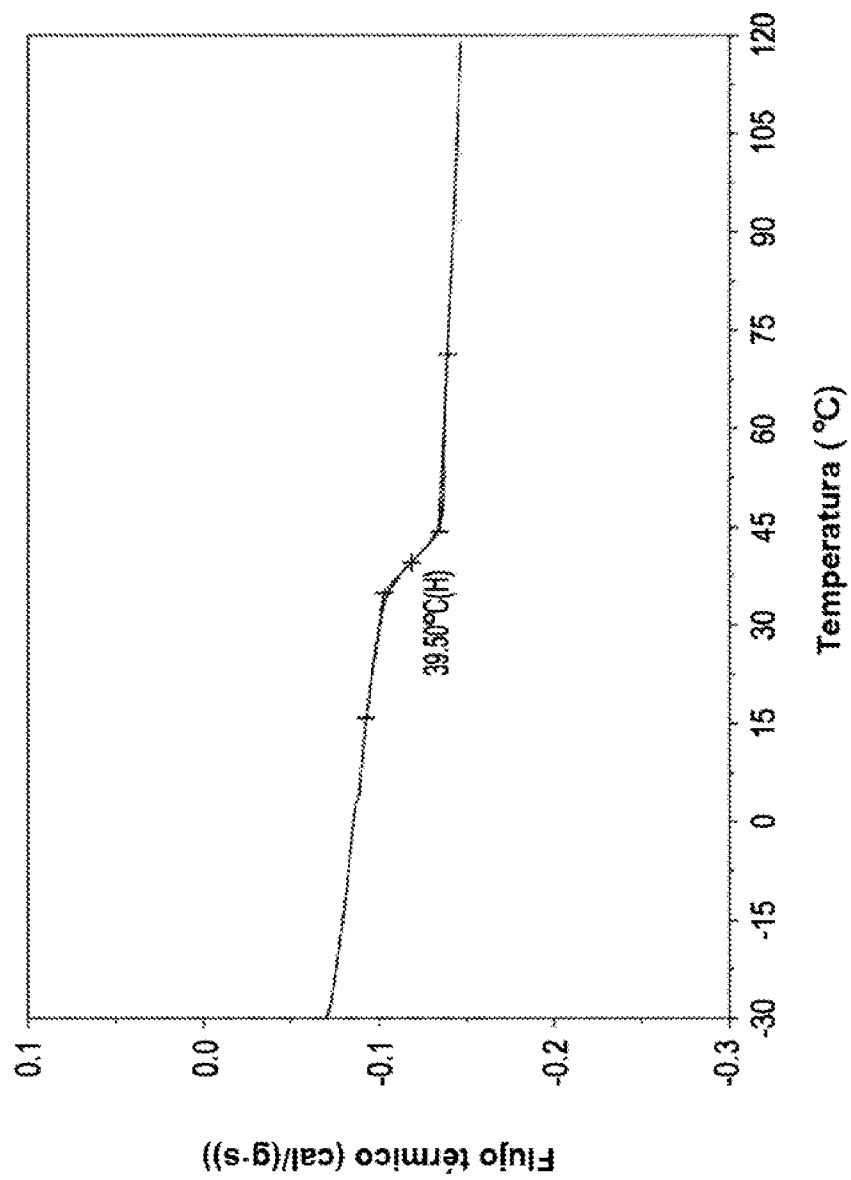


FIG. 6

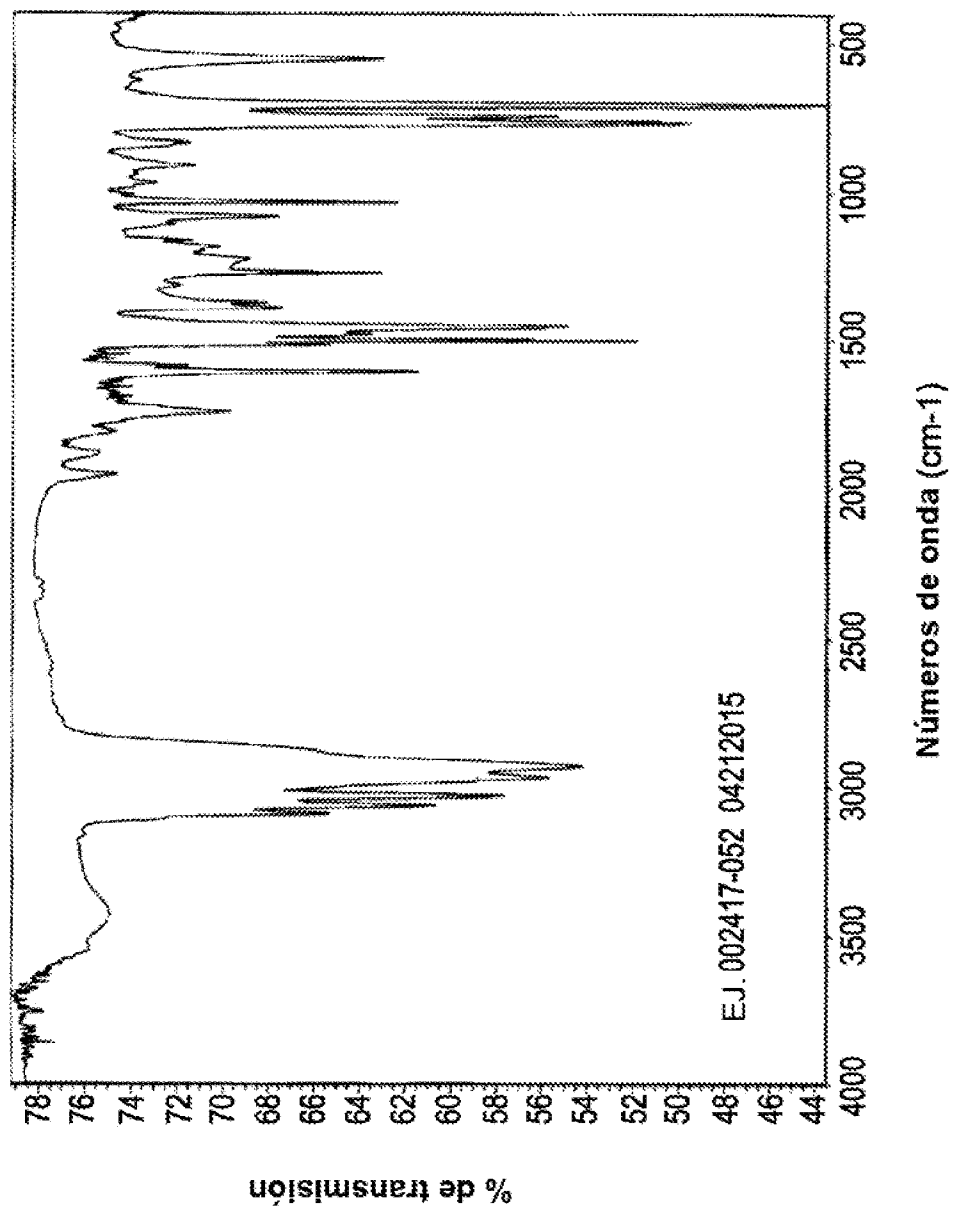


FIG. 7

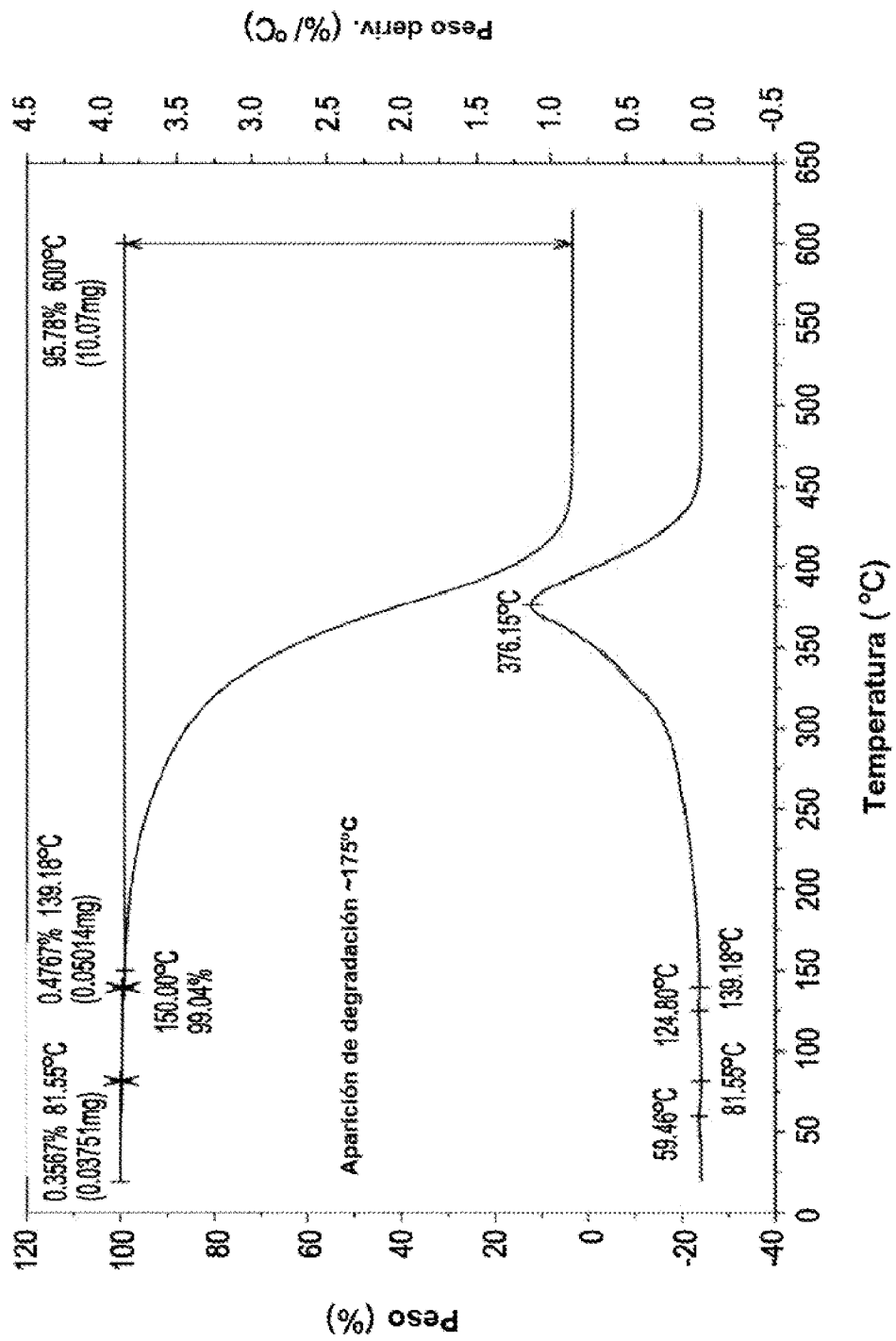


FIG. 8

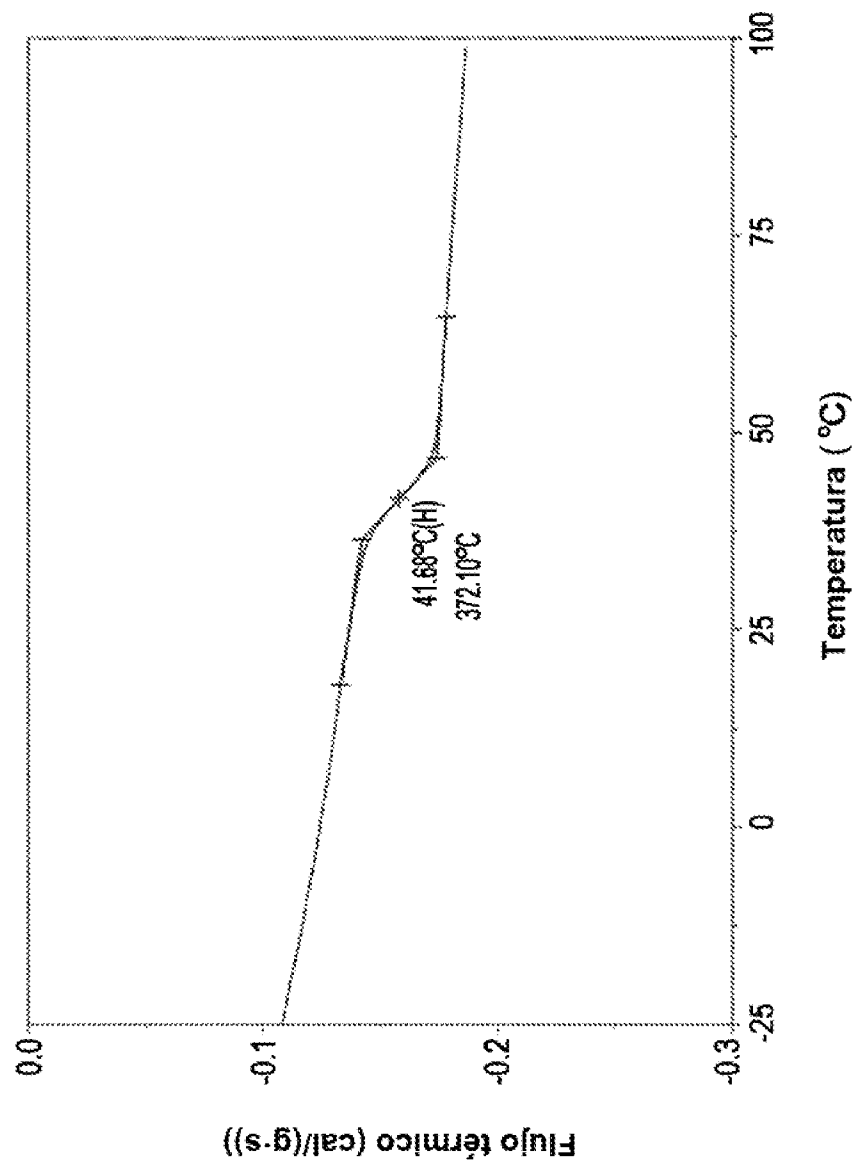


FIG. 9

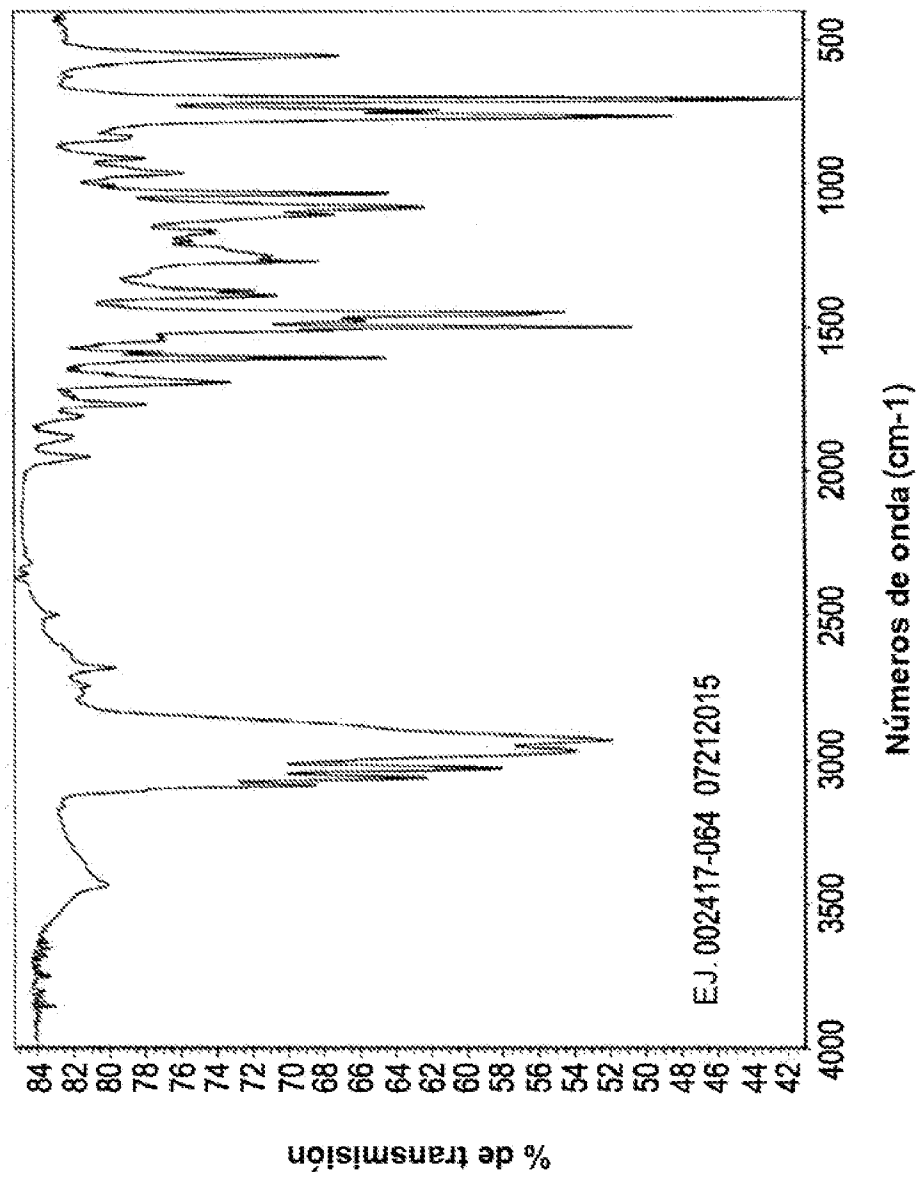


FIG. 10

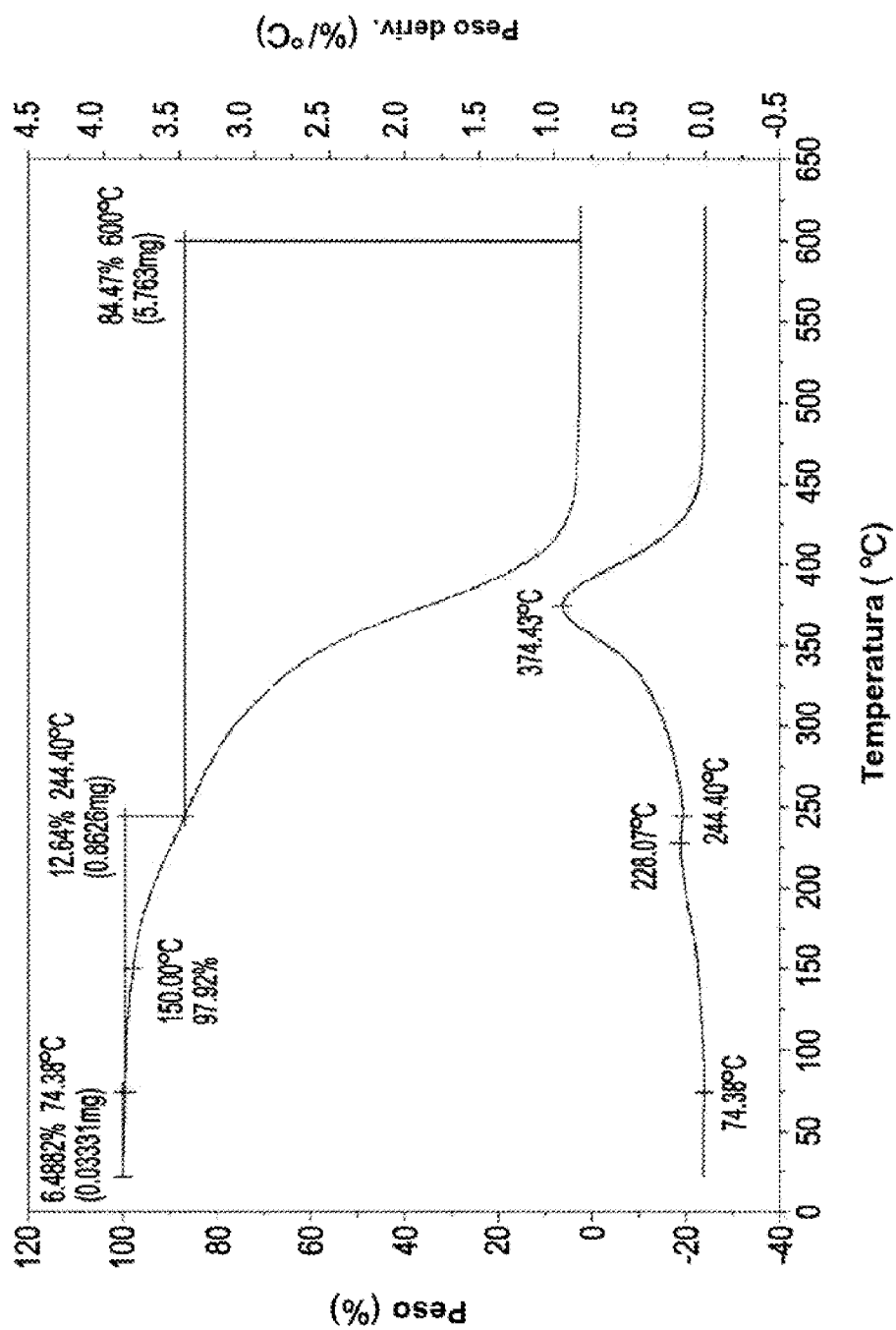


FIG. 11

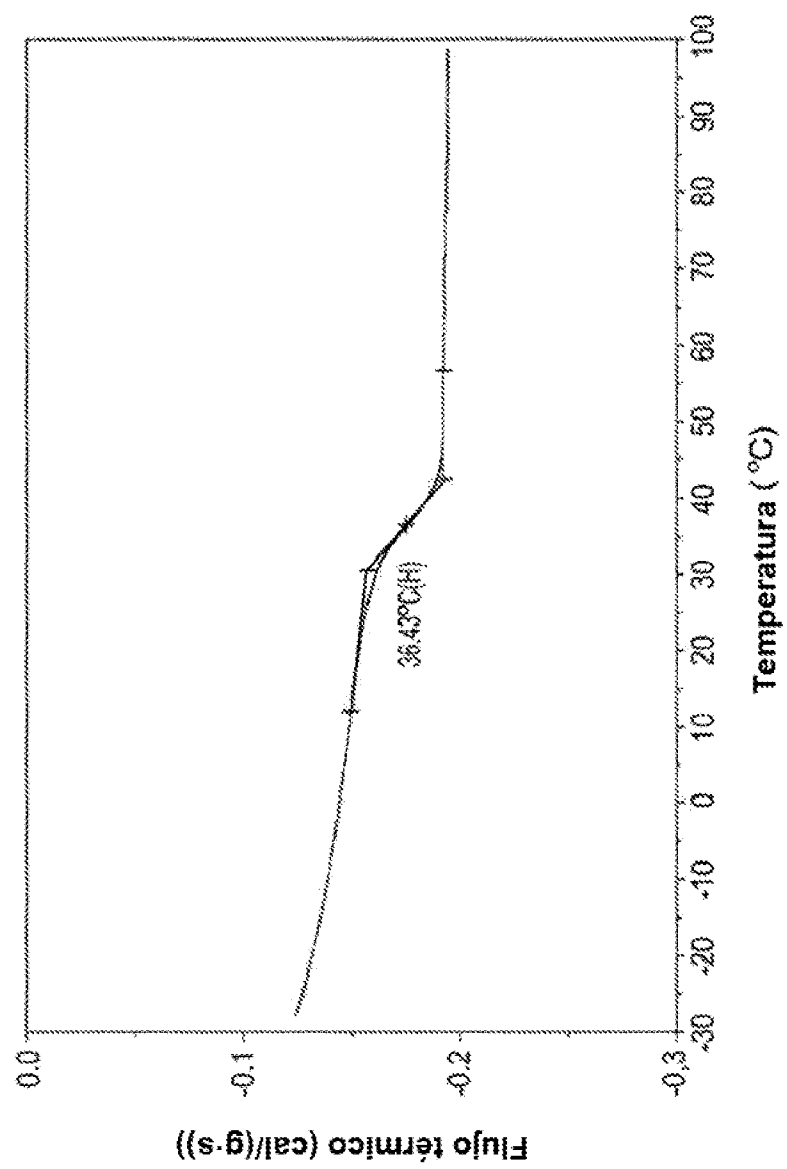


FIG. 12

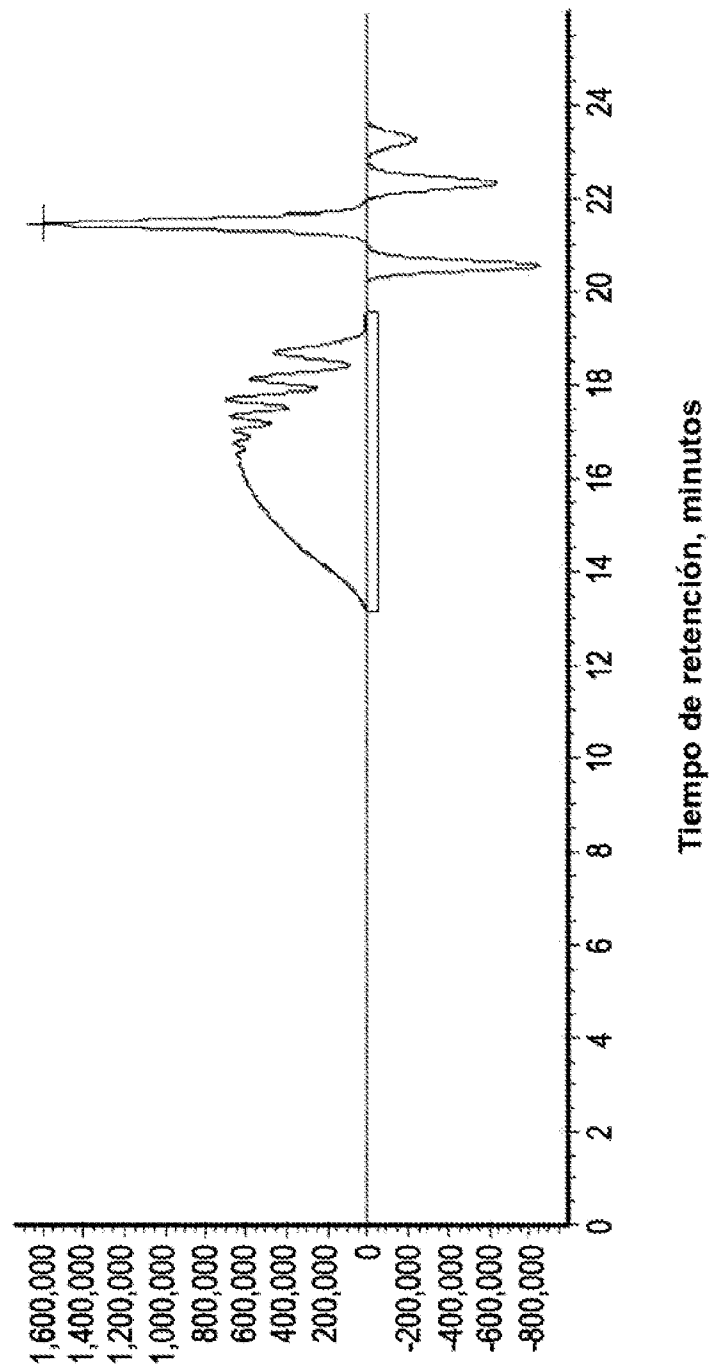


FIG. 13

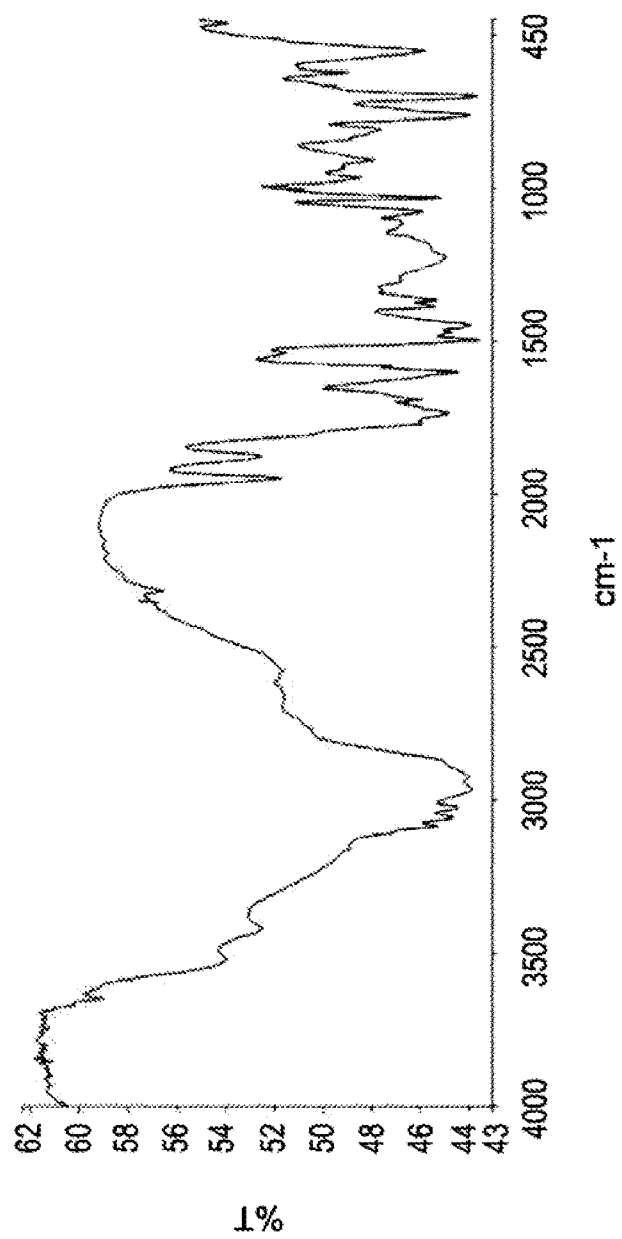


FIG. 14

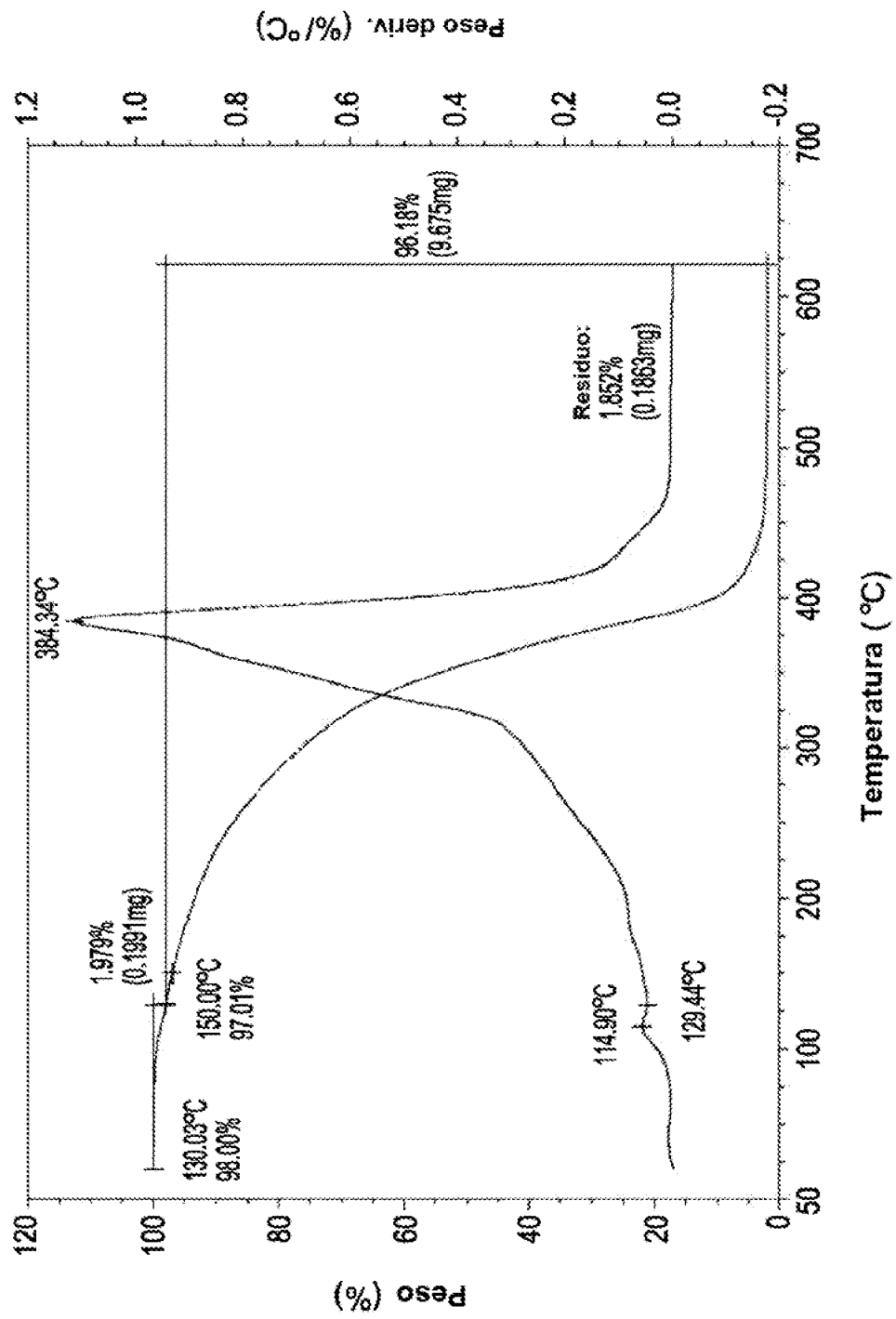


FIG. 15

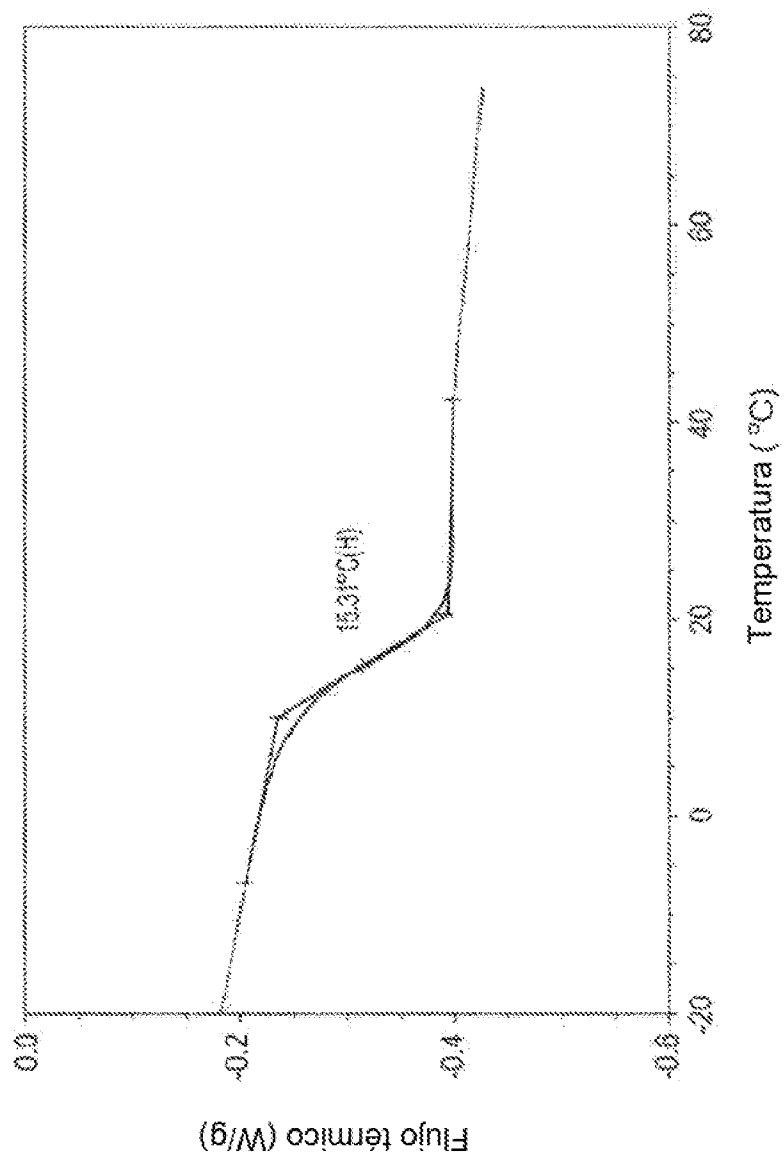


FIG. 16

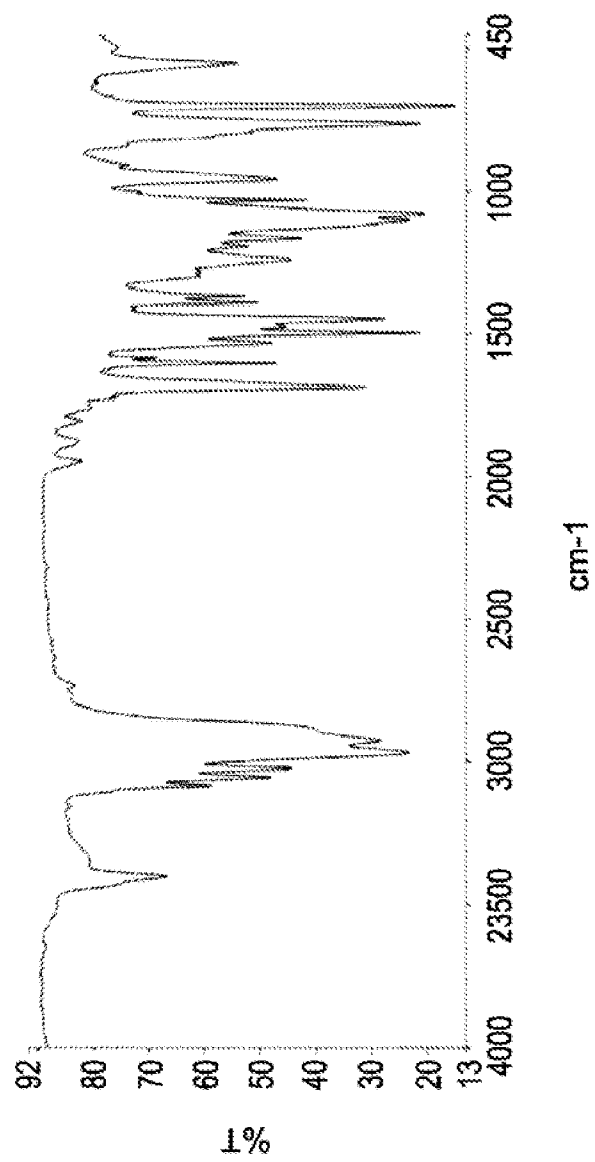


FIG. 17

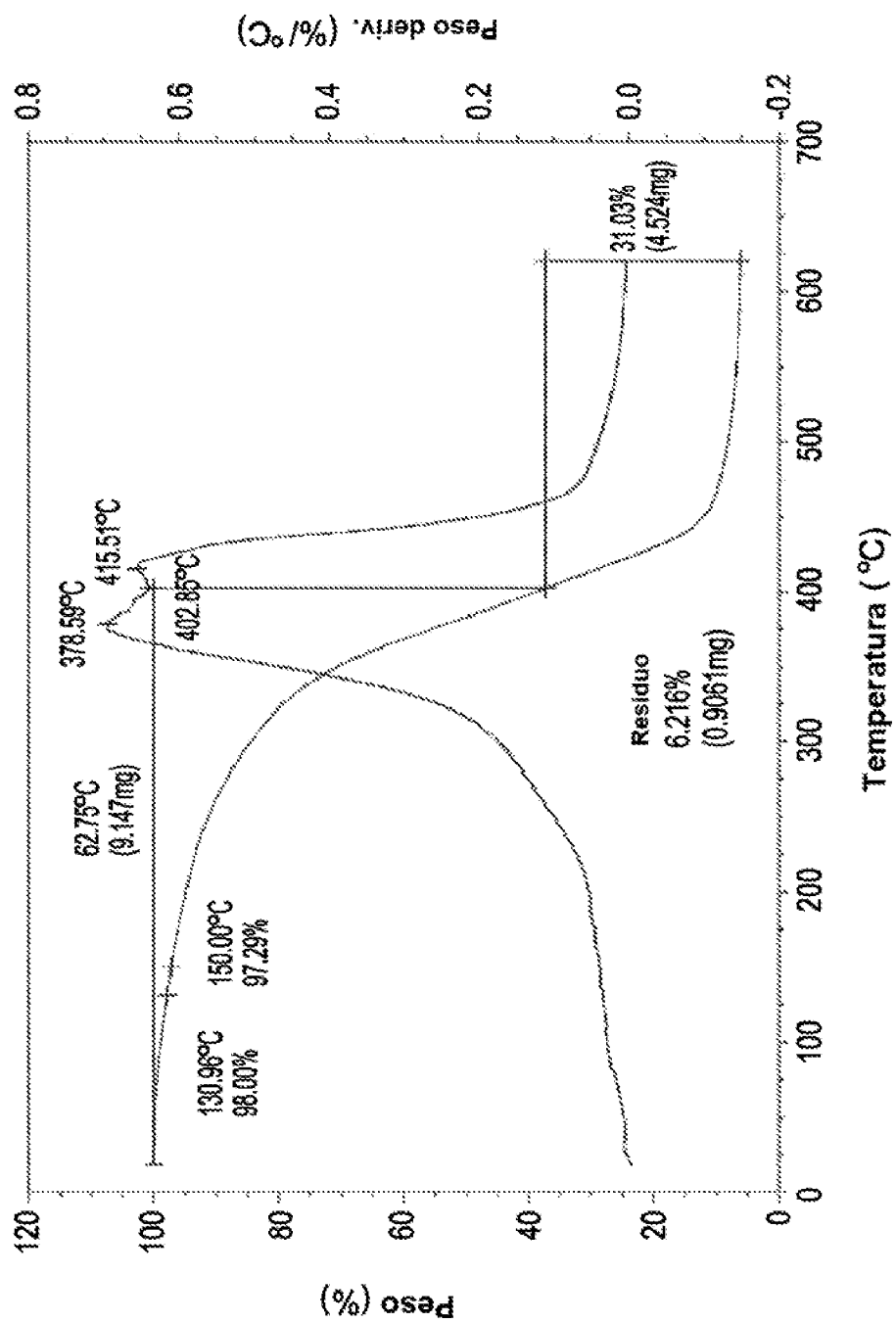


FIG. 18

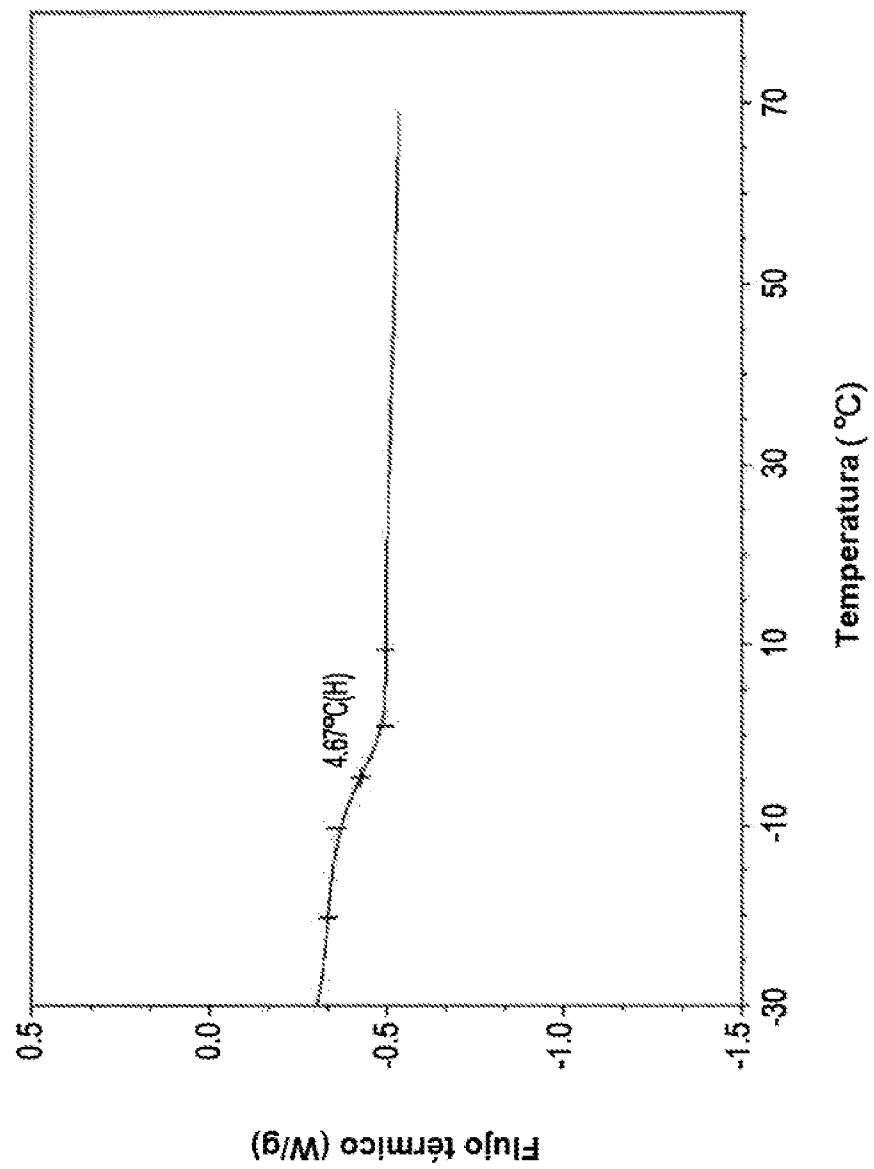


FIG. 19

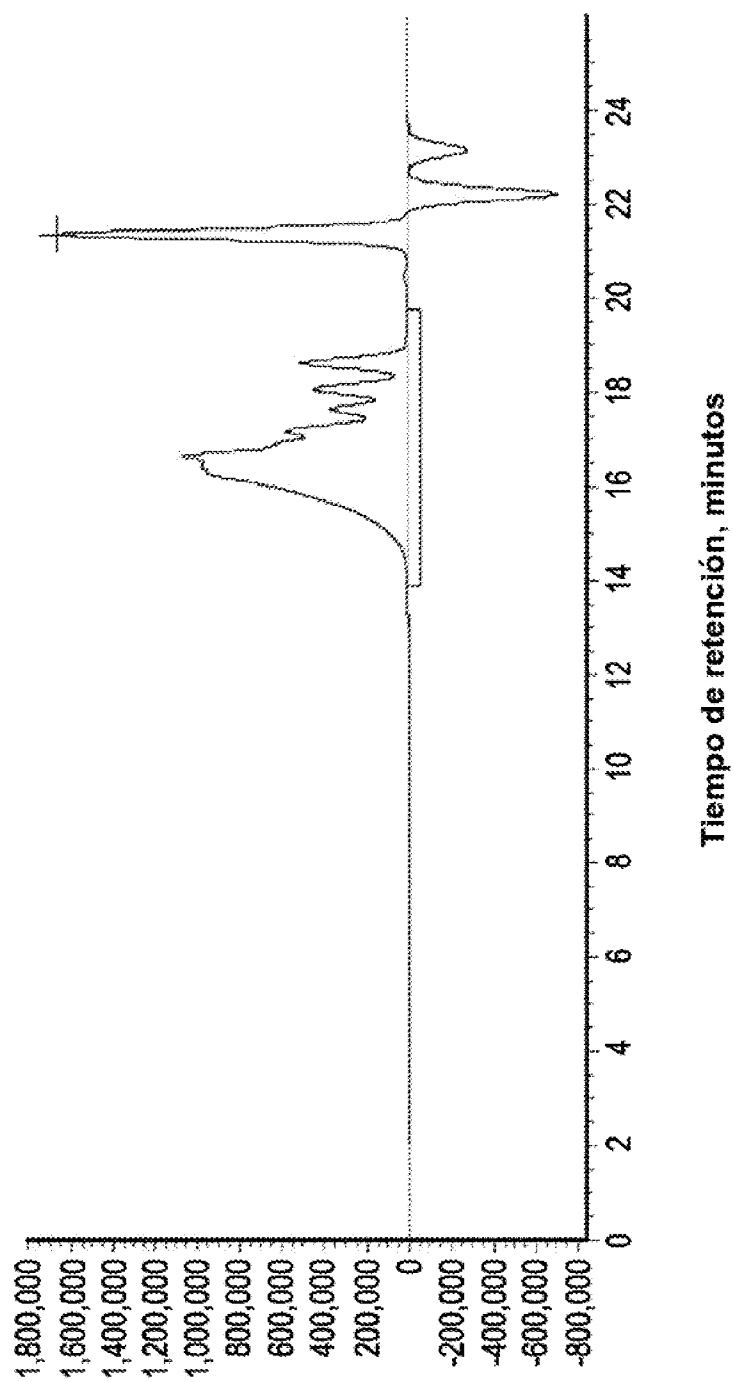


FIG. 20

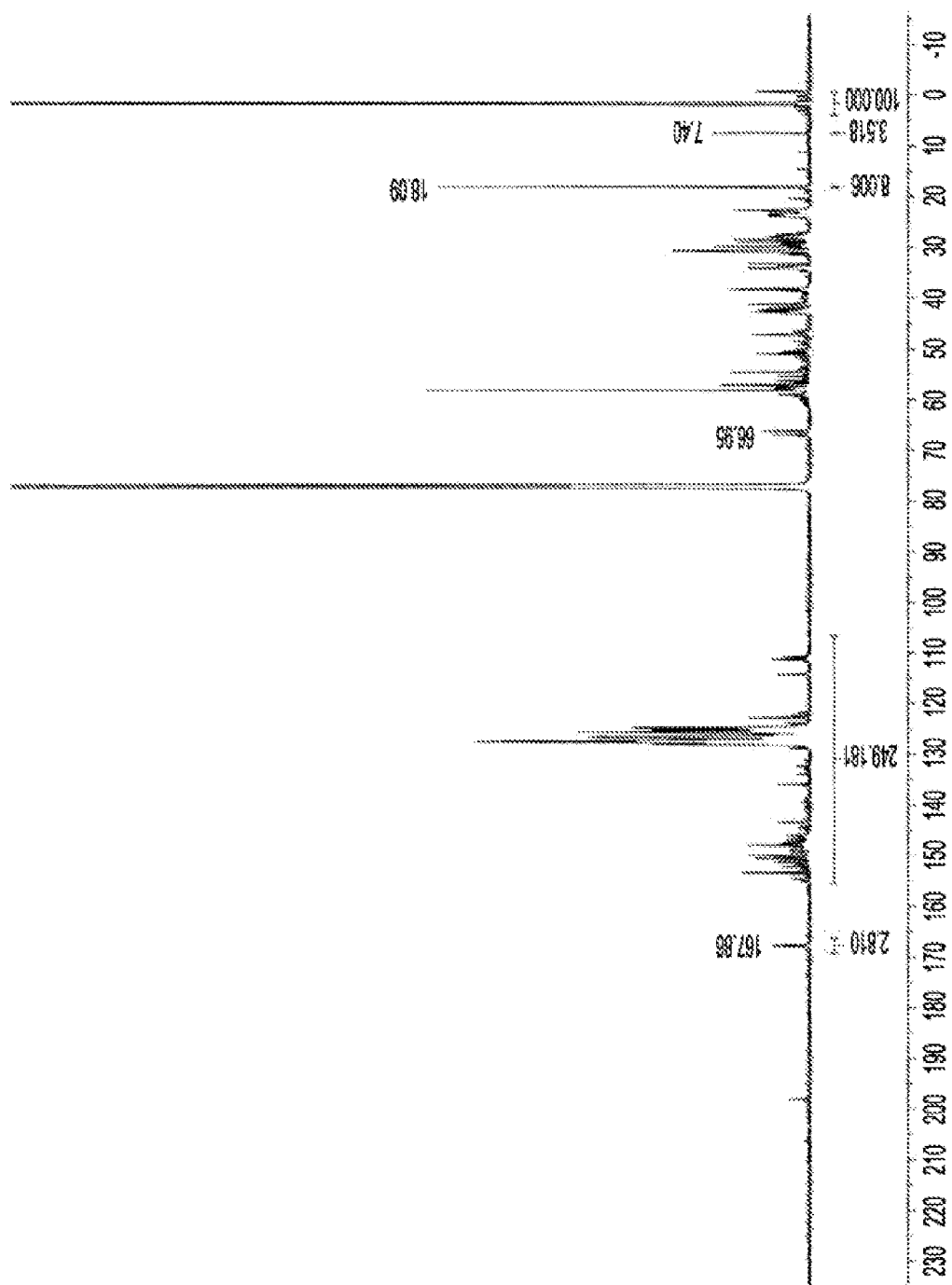


FIG. 21

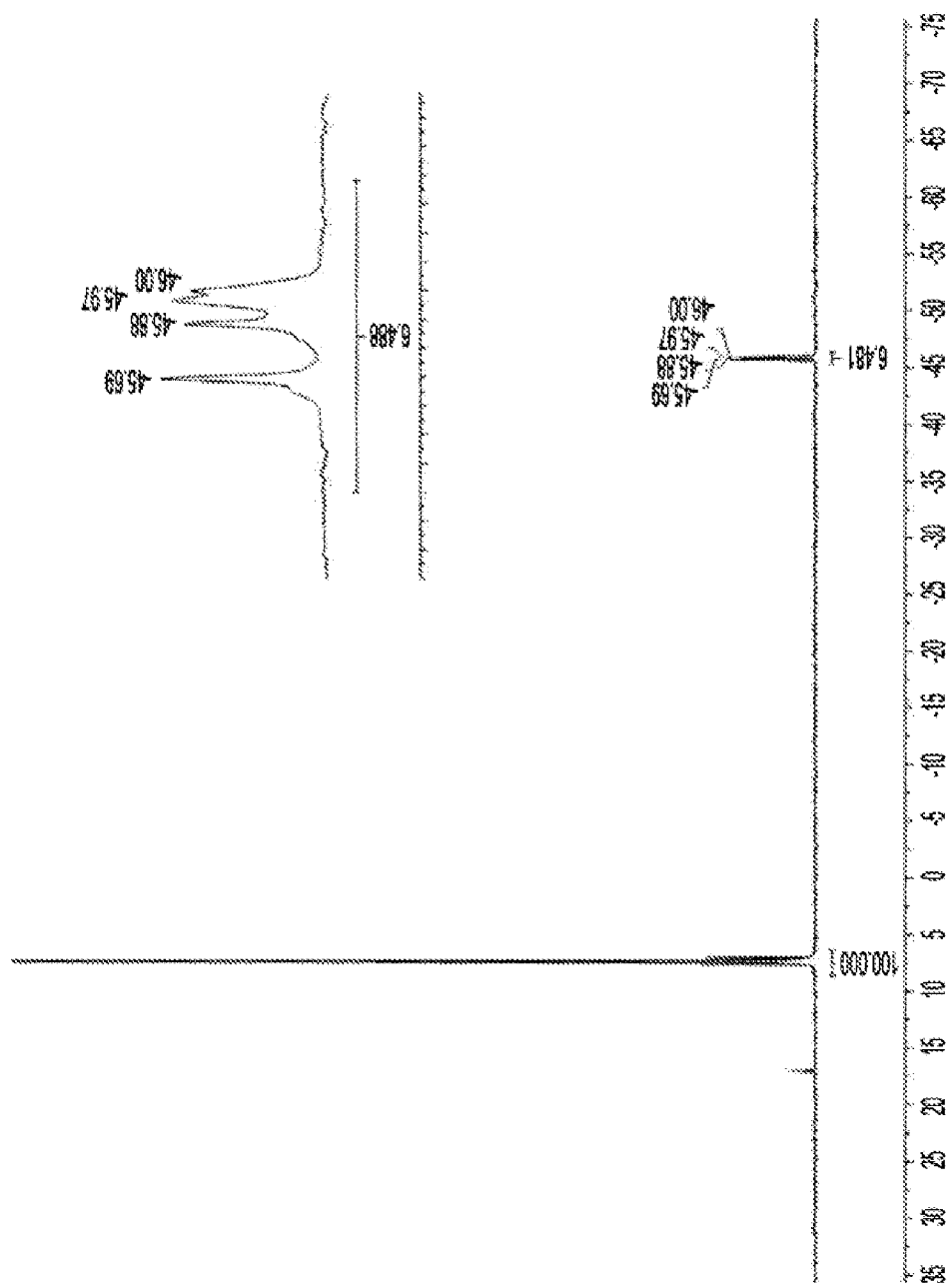


FIG. 22

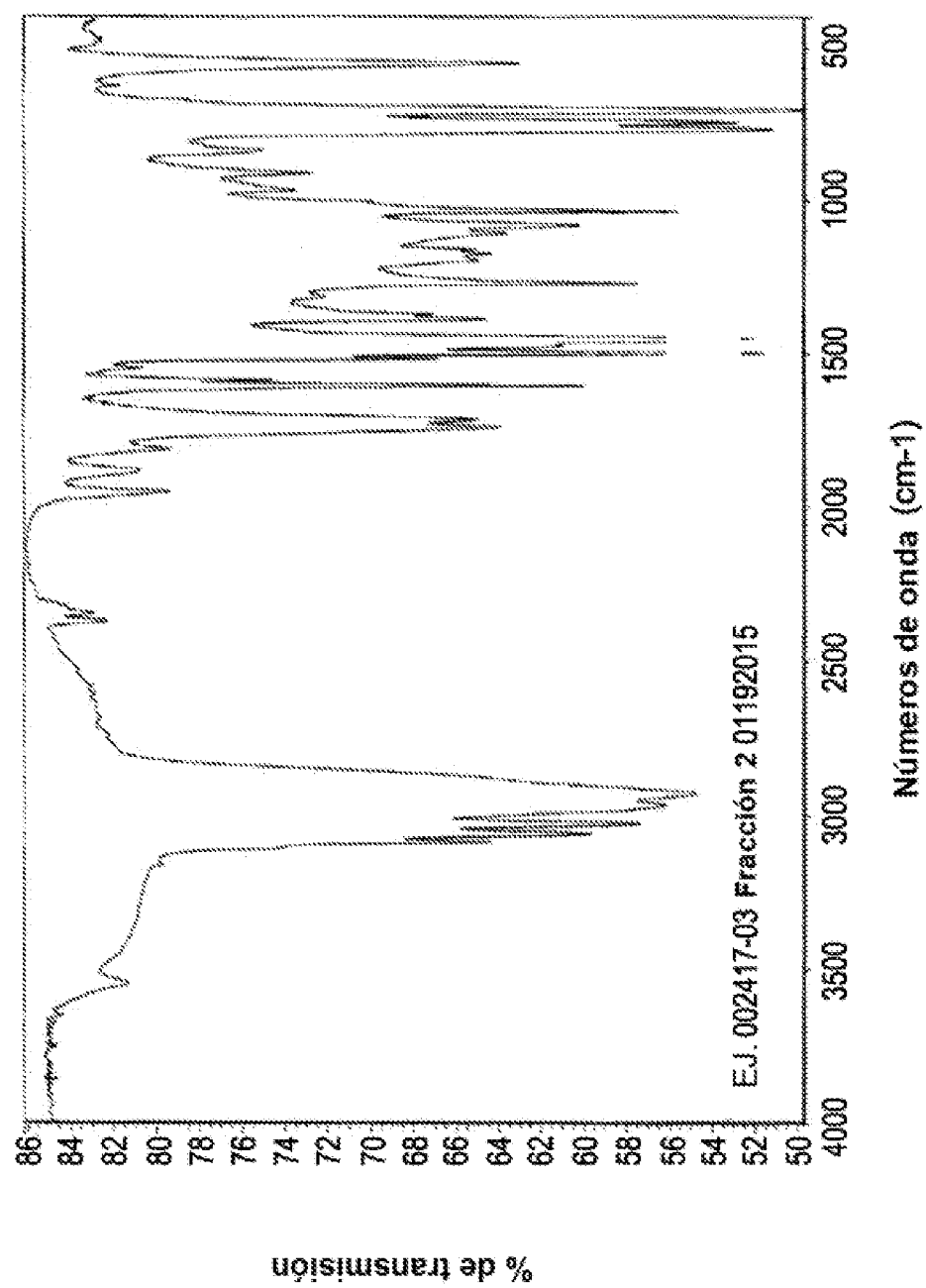


FIG. 23

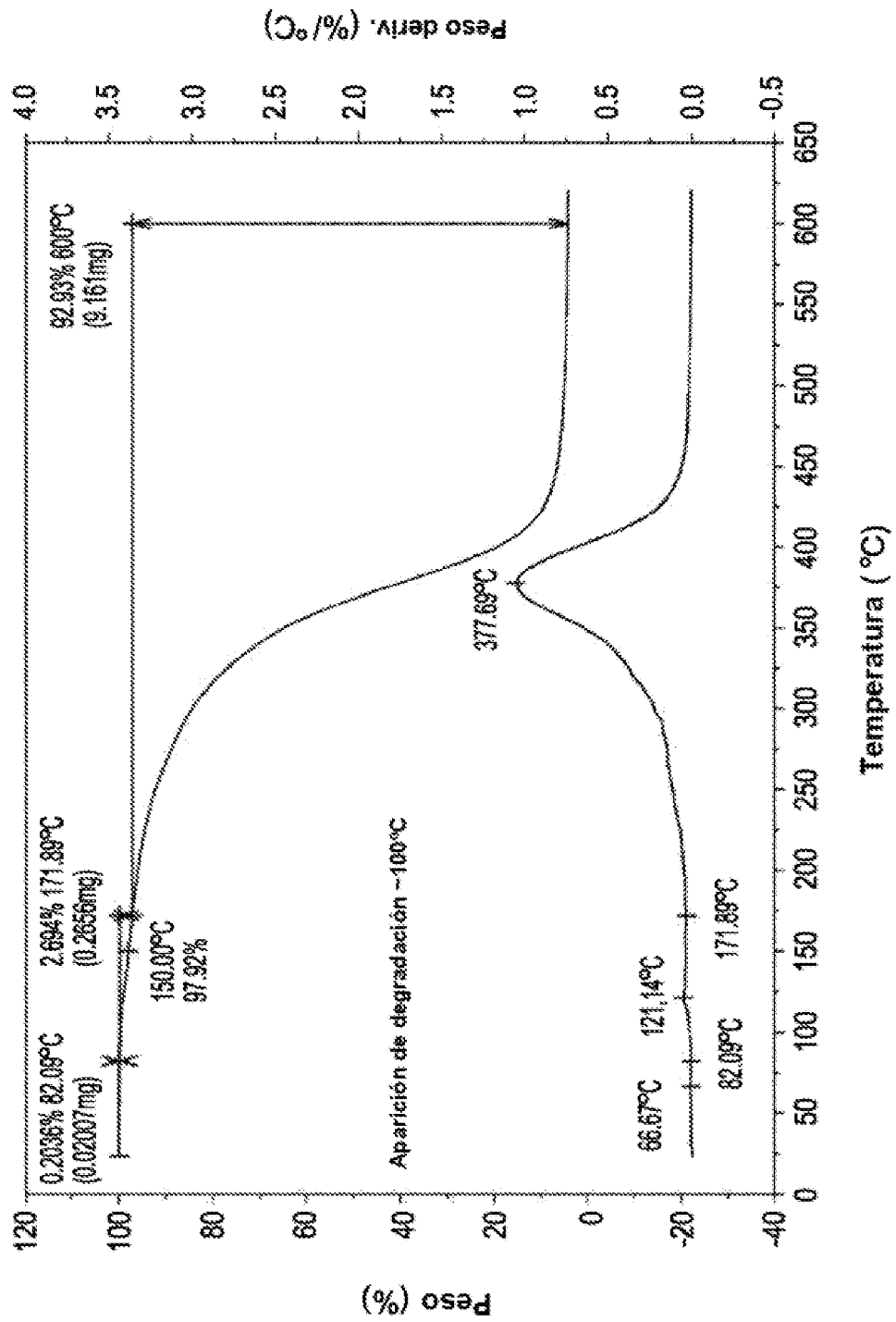


FIG. 24

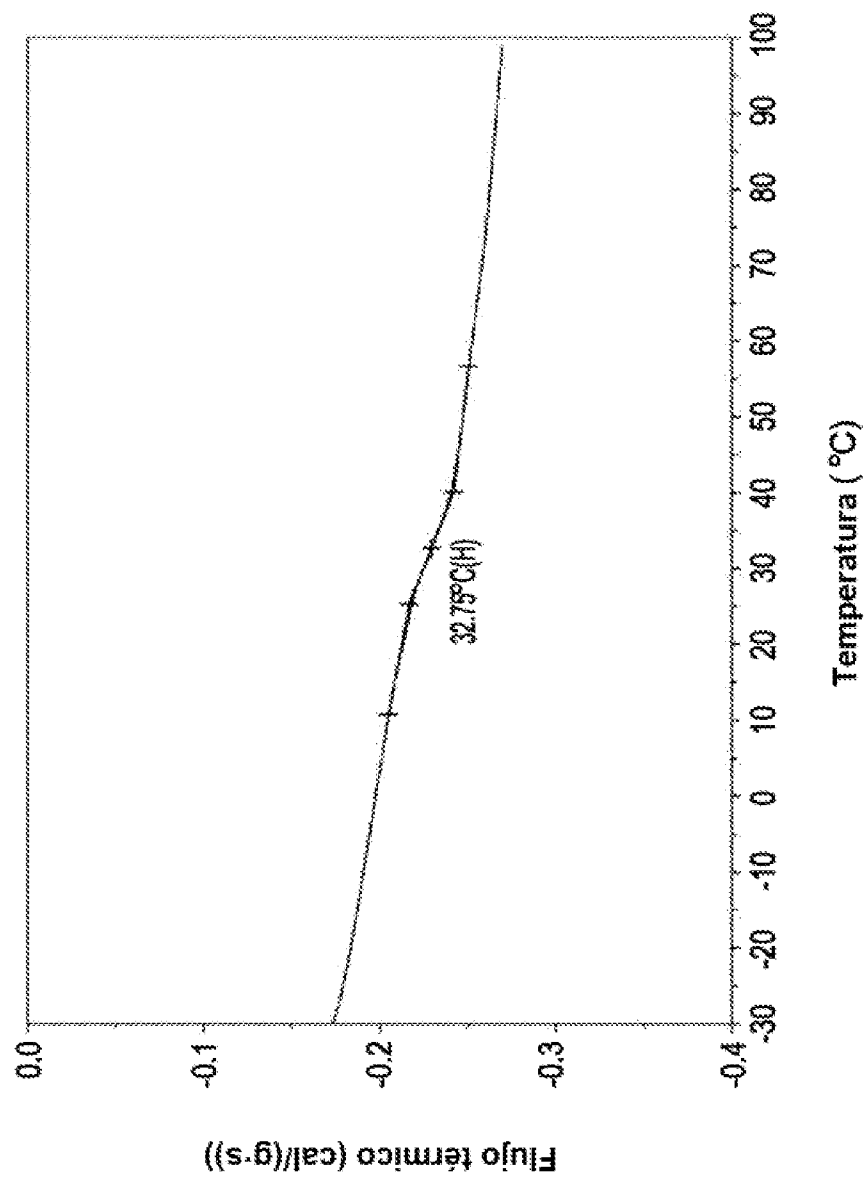


FIG. 25

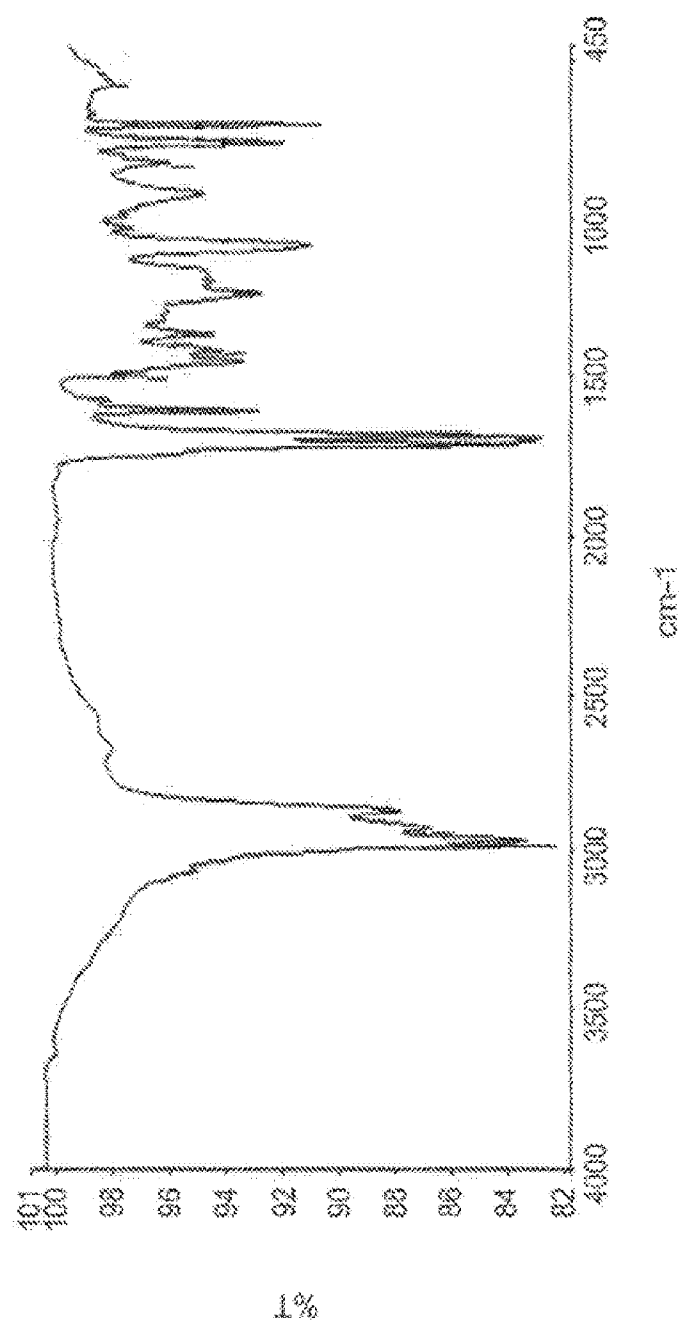


FIG. 26

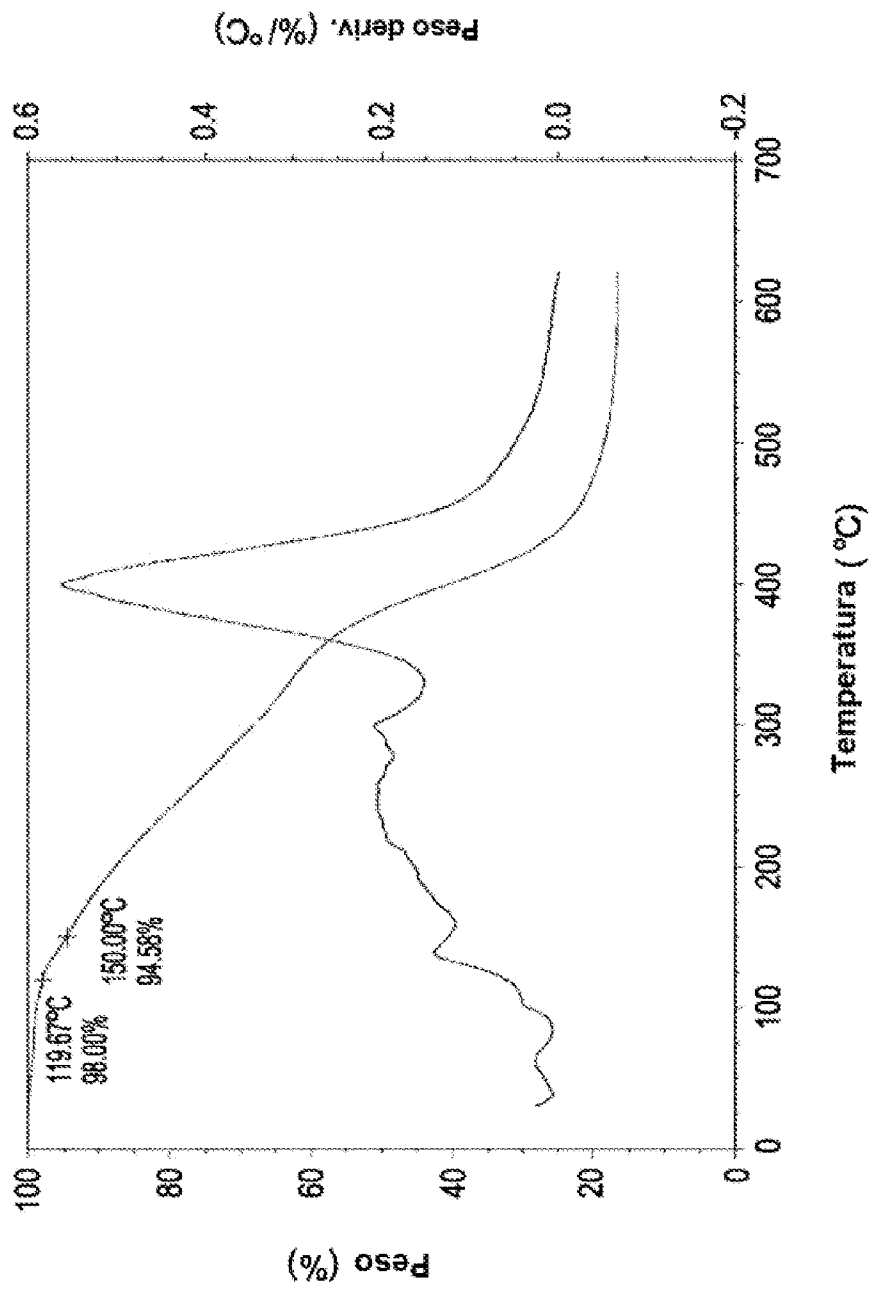


FIG. 27

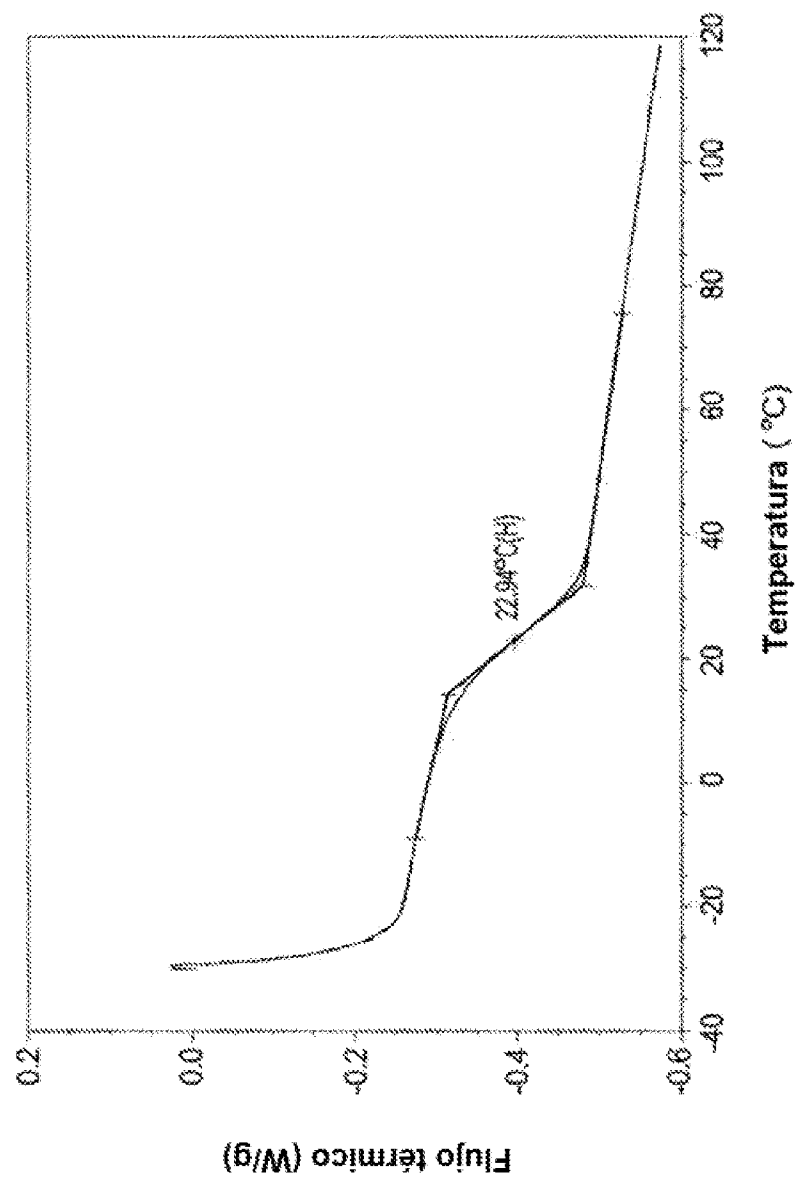


FIG. 28

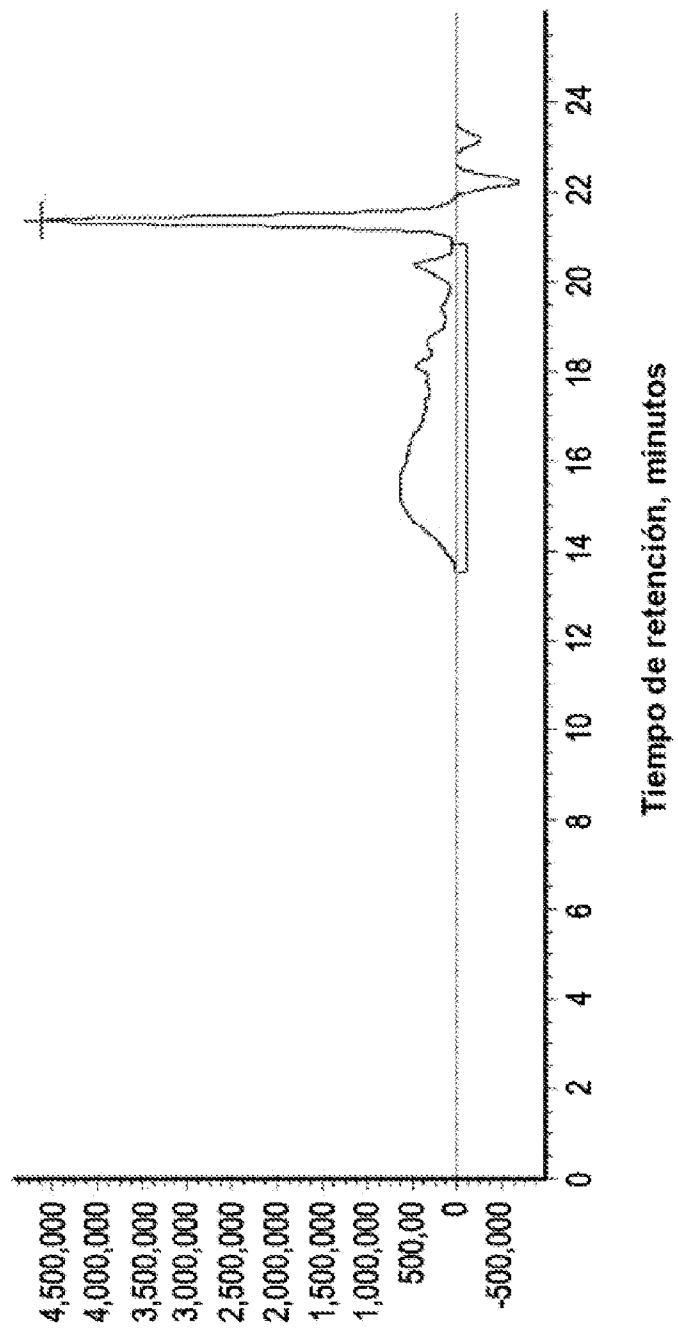


FIG. 29

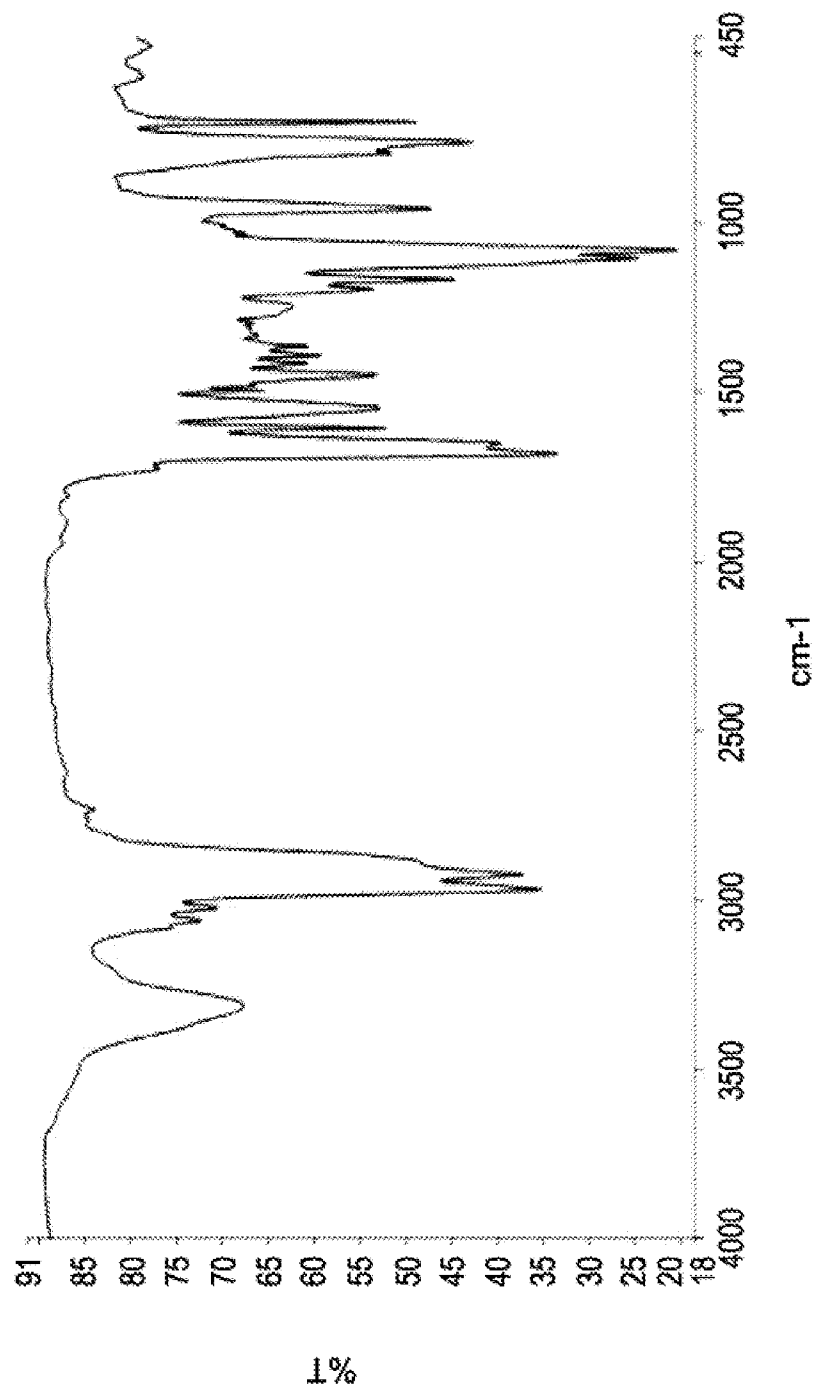


FIG. 30

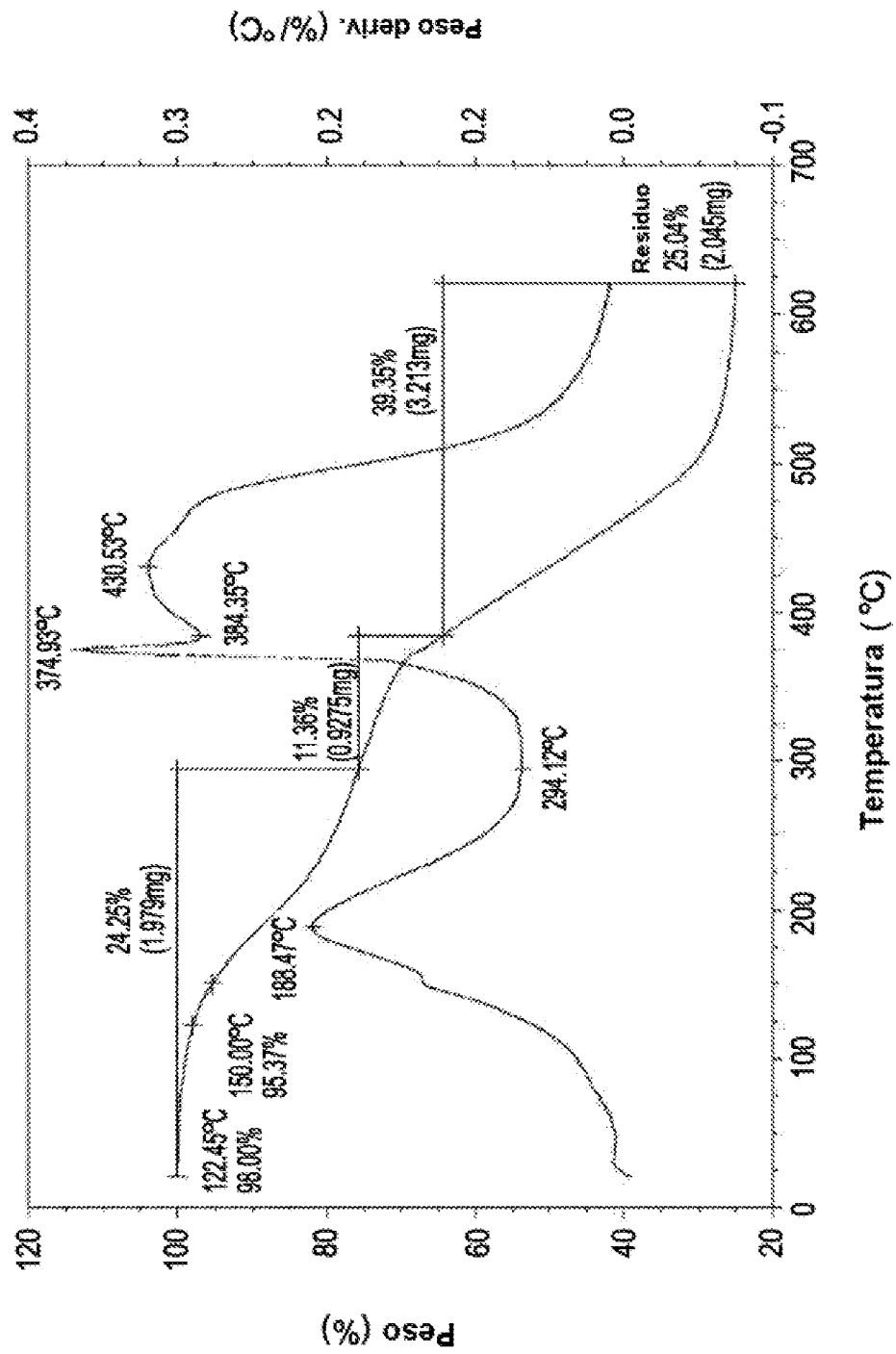


FIG. 31

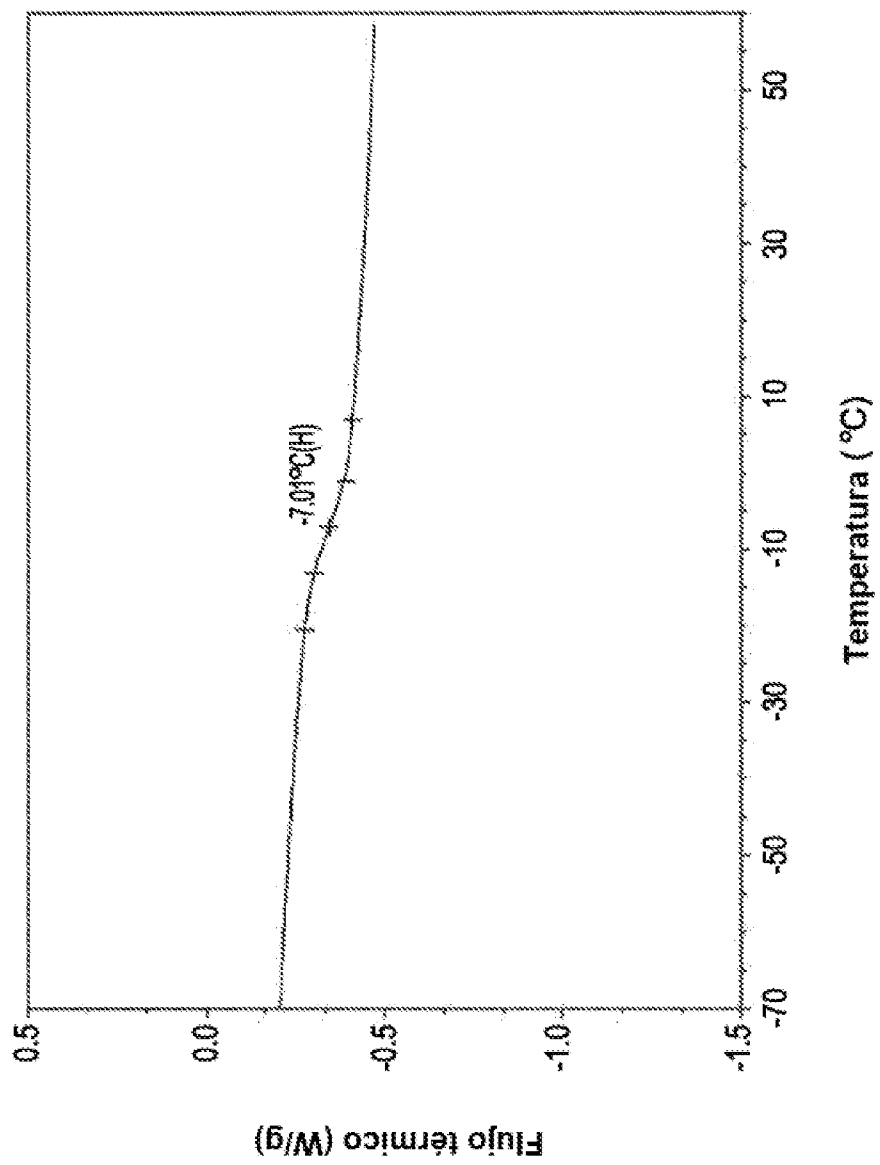


FIG. 32

671156

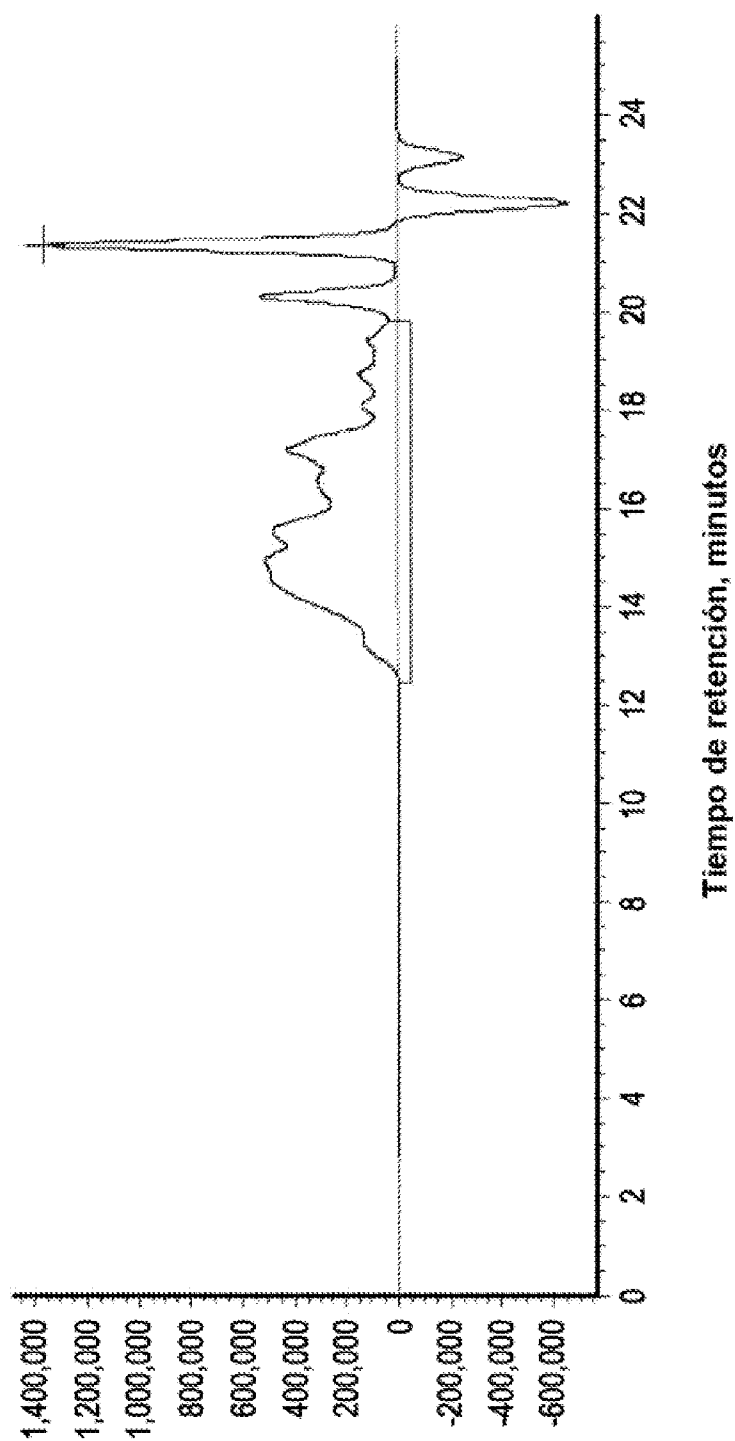


FIG. 33

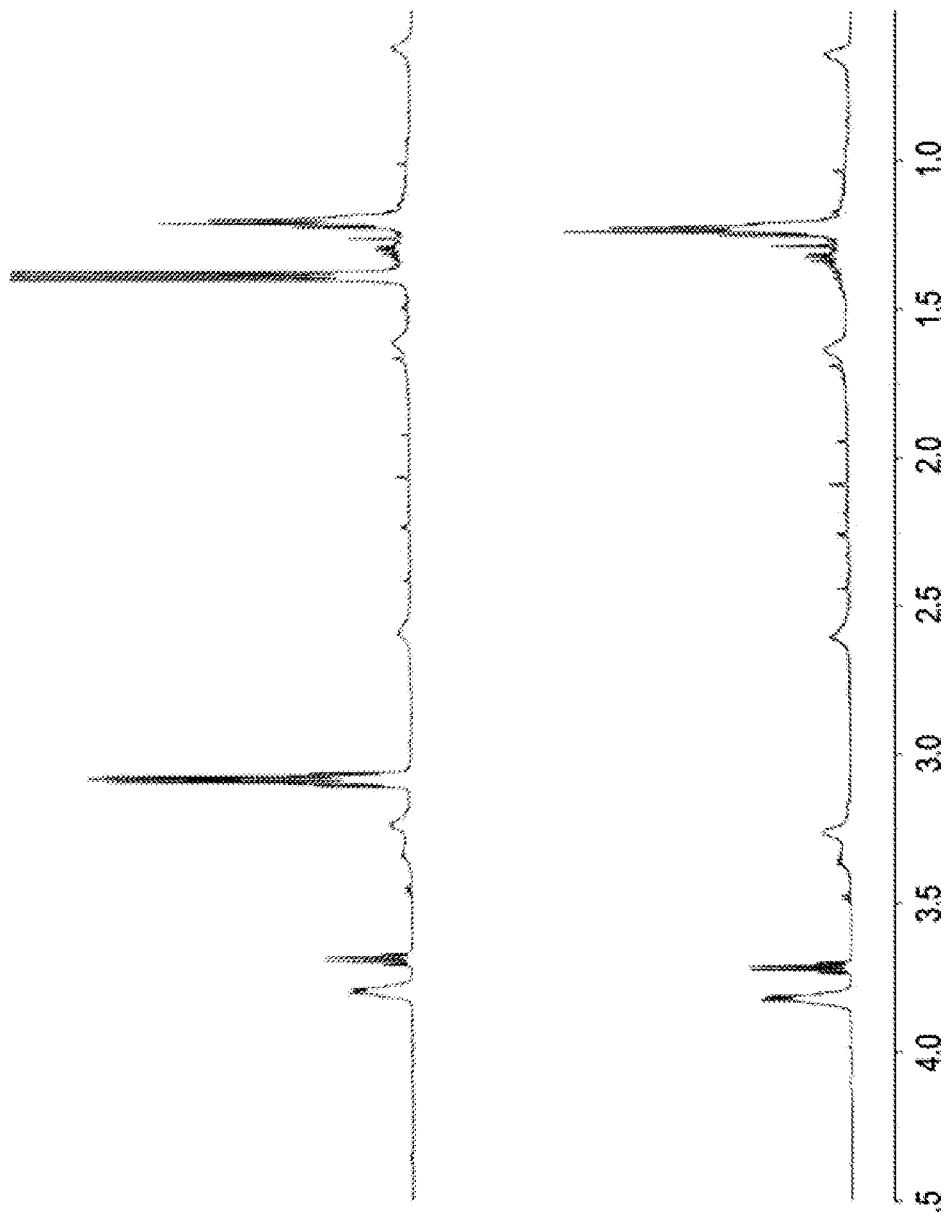


FIG. 34

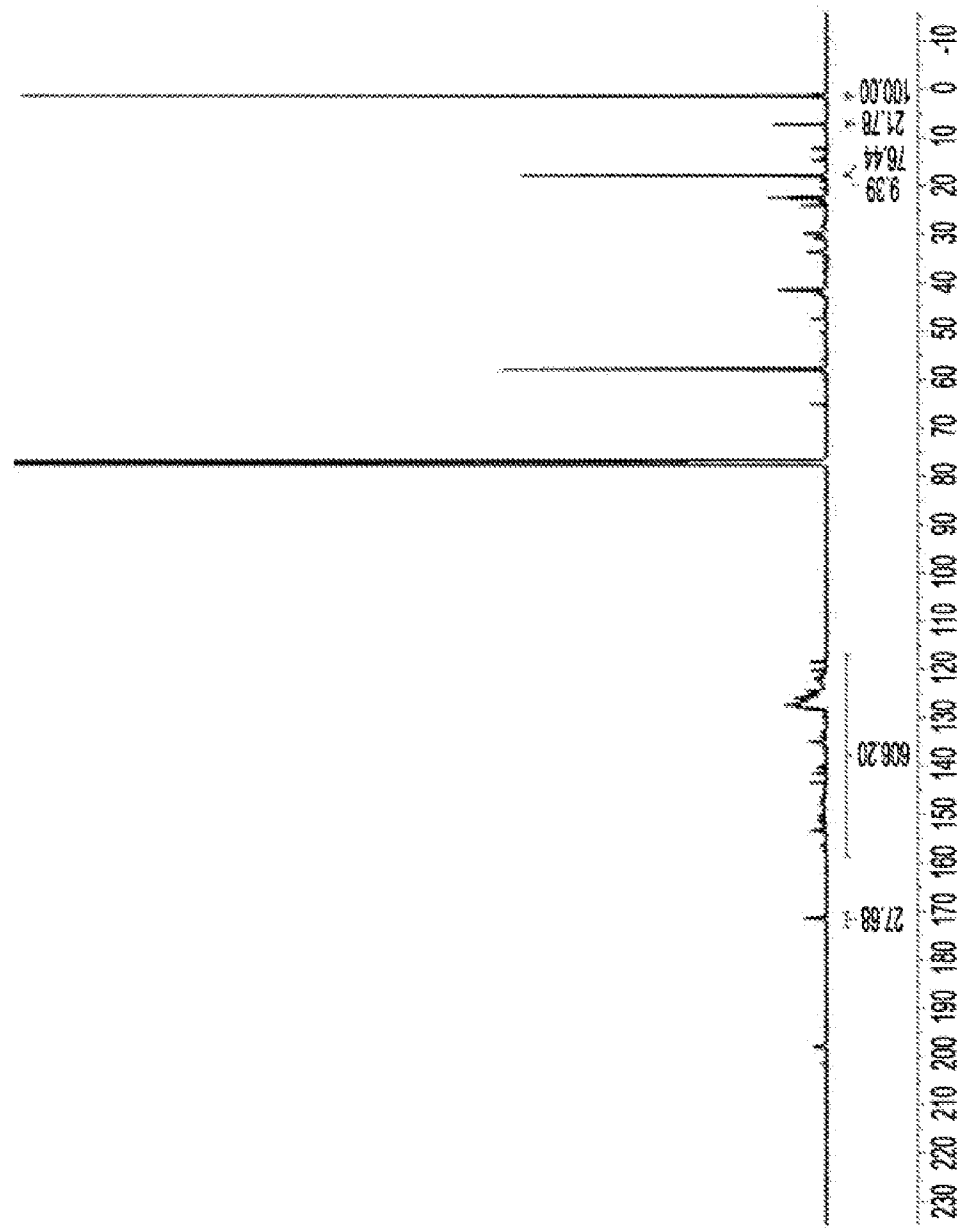


FIG. 35

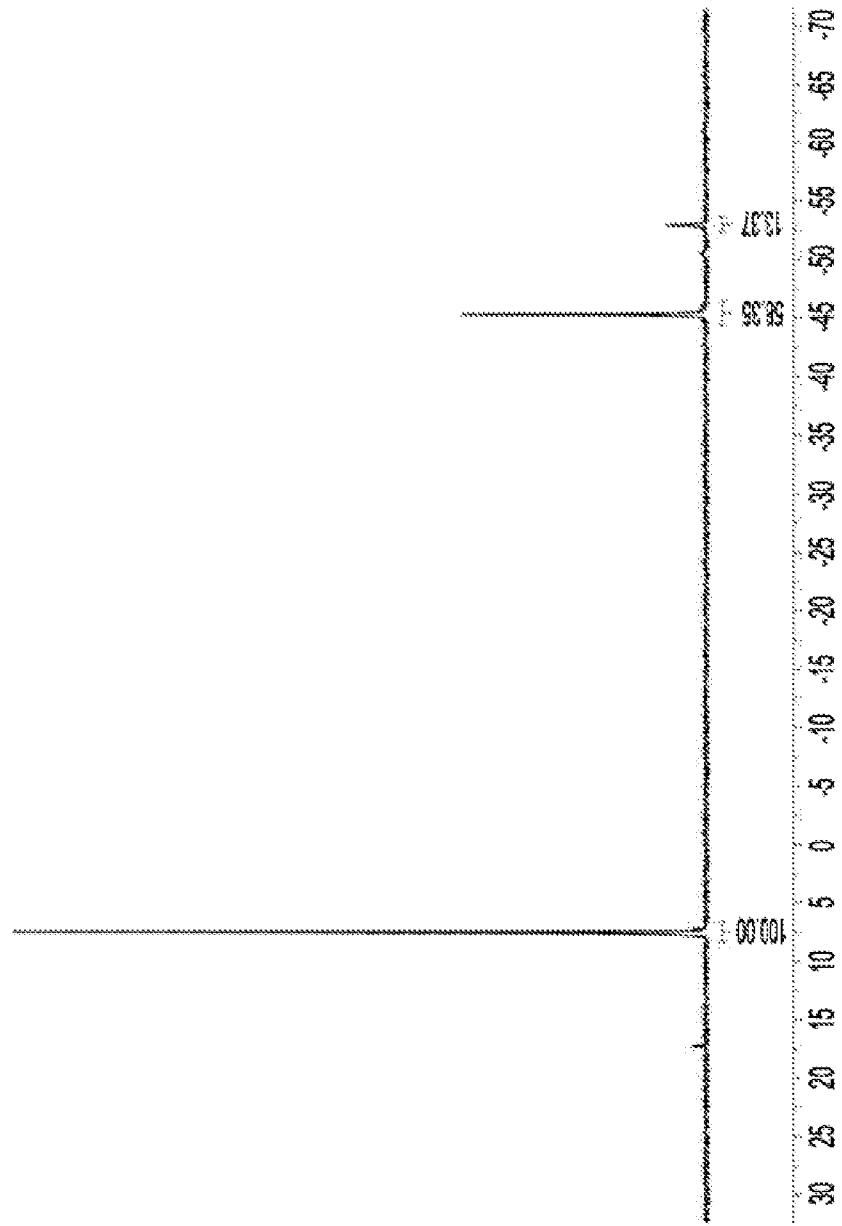


FIG. 36

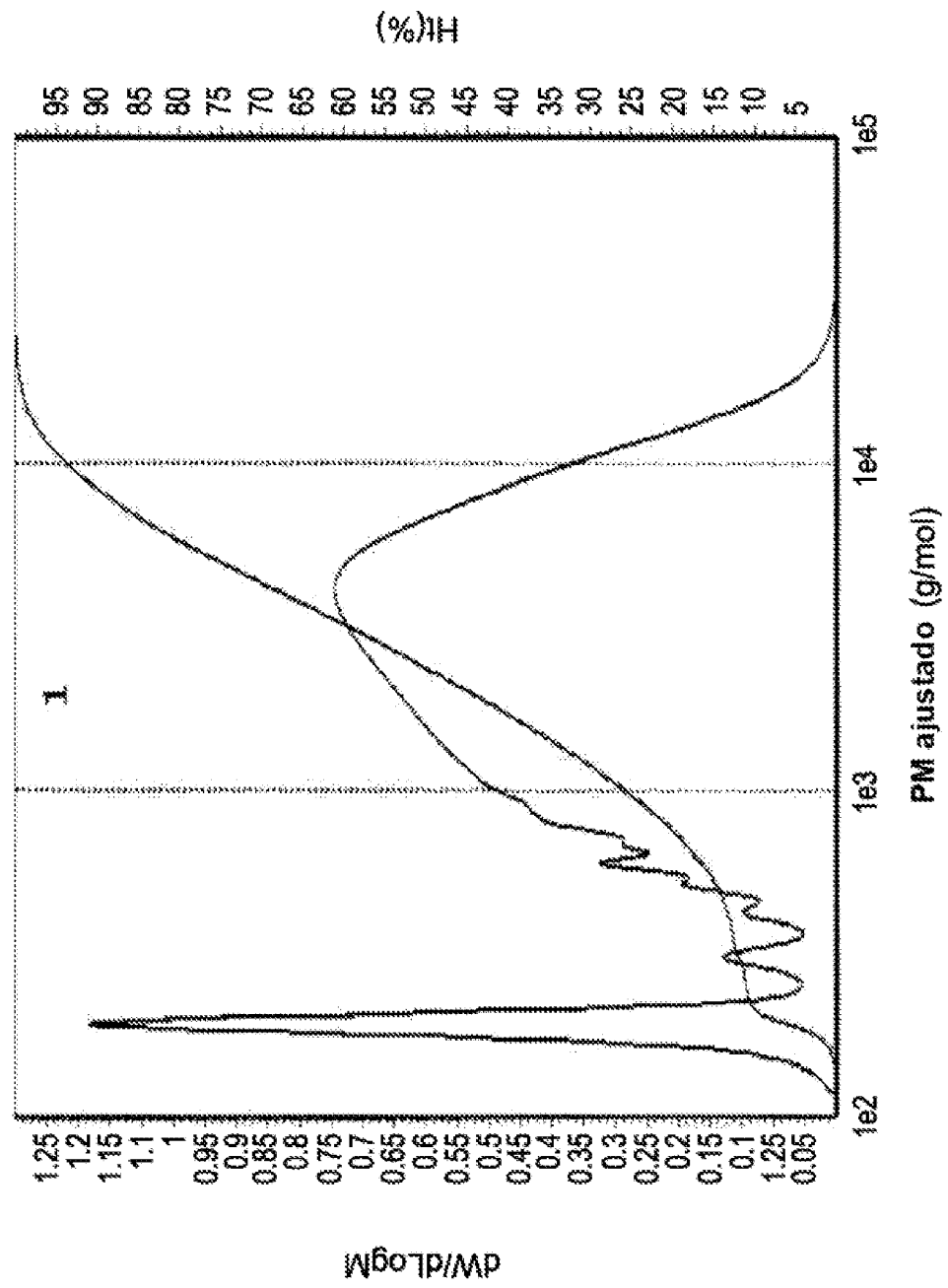


FIG. 37

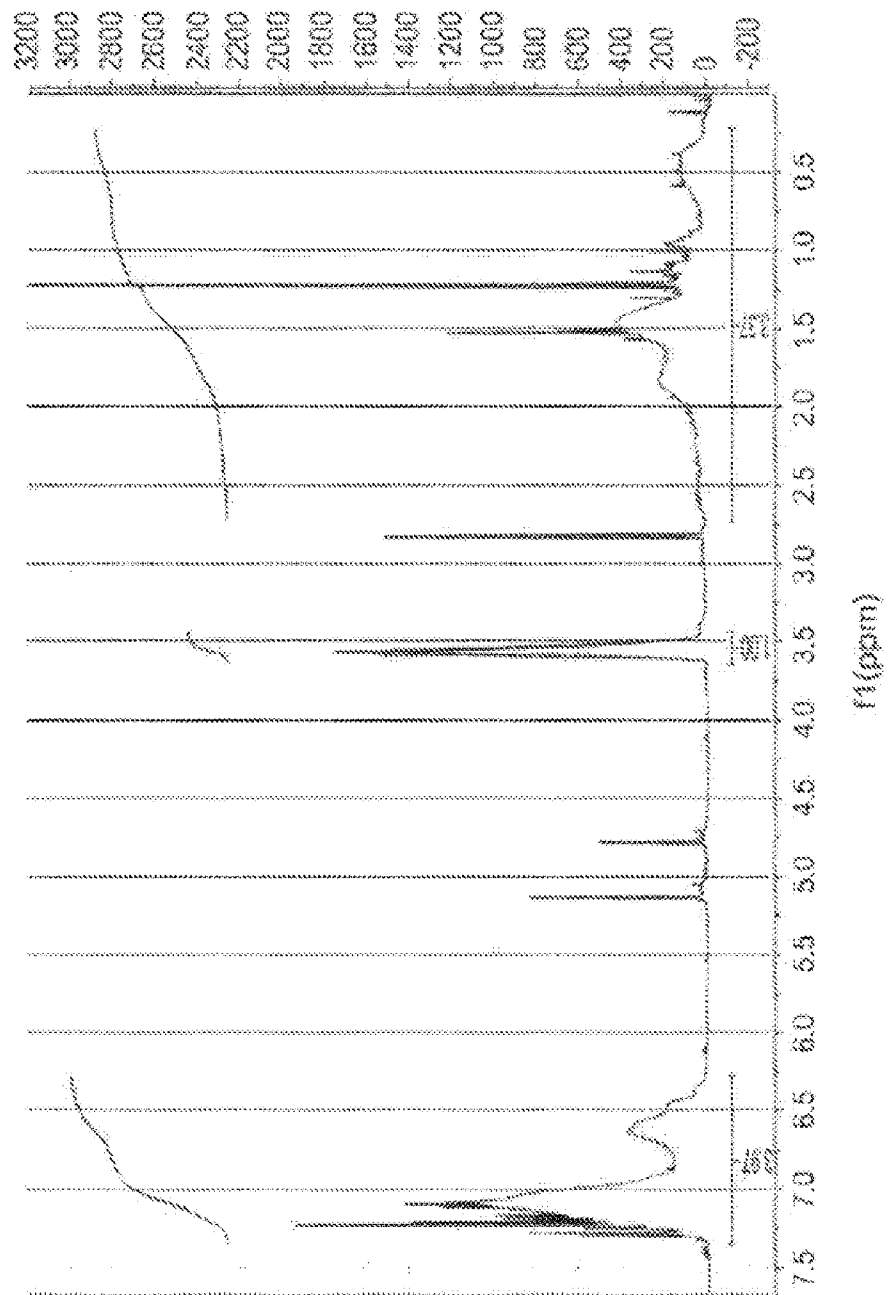


FIG. 38

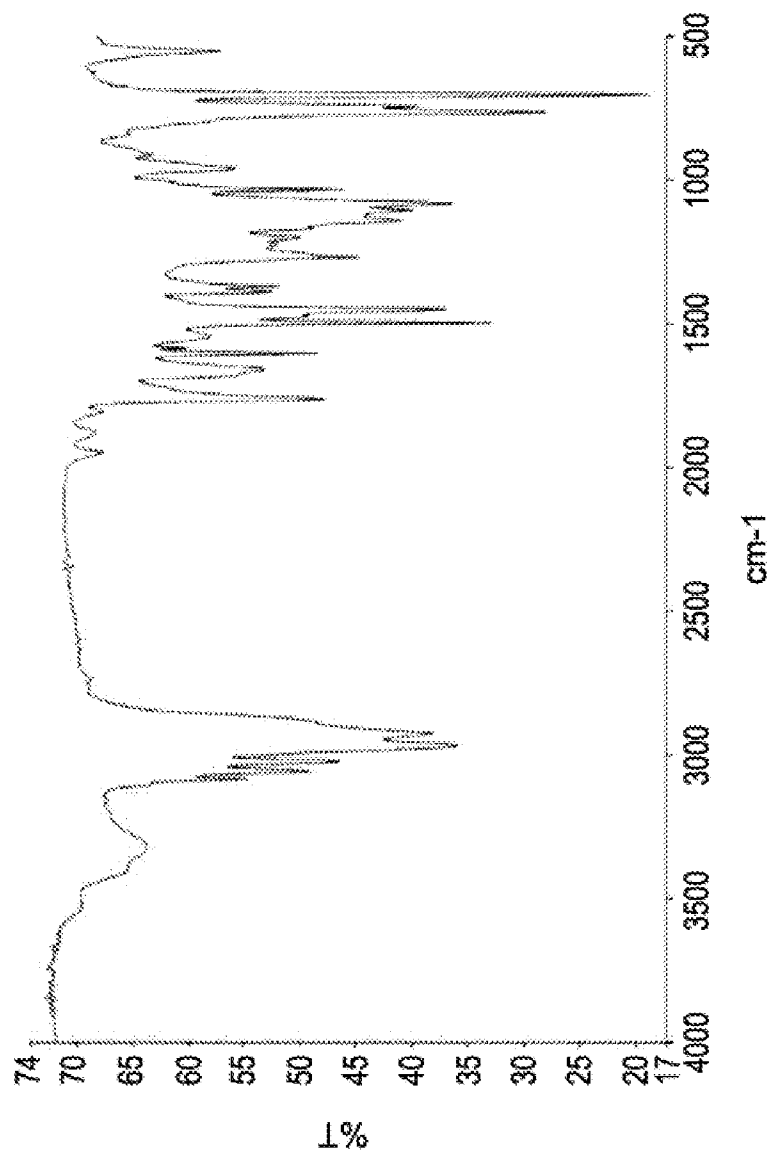


FIG. 39

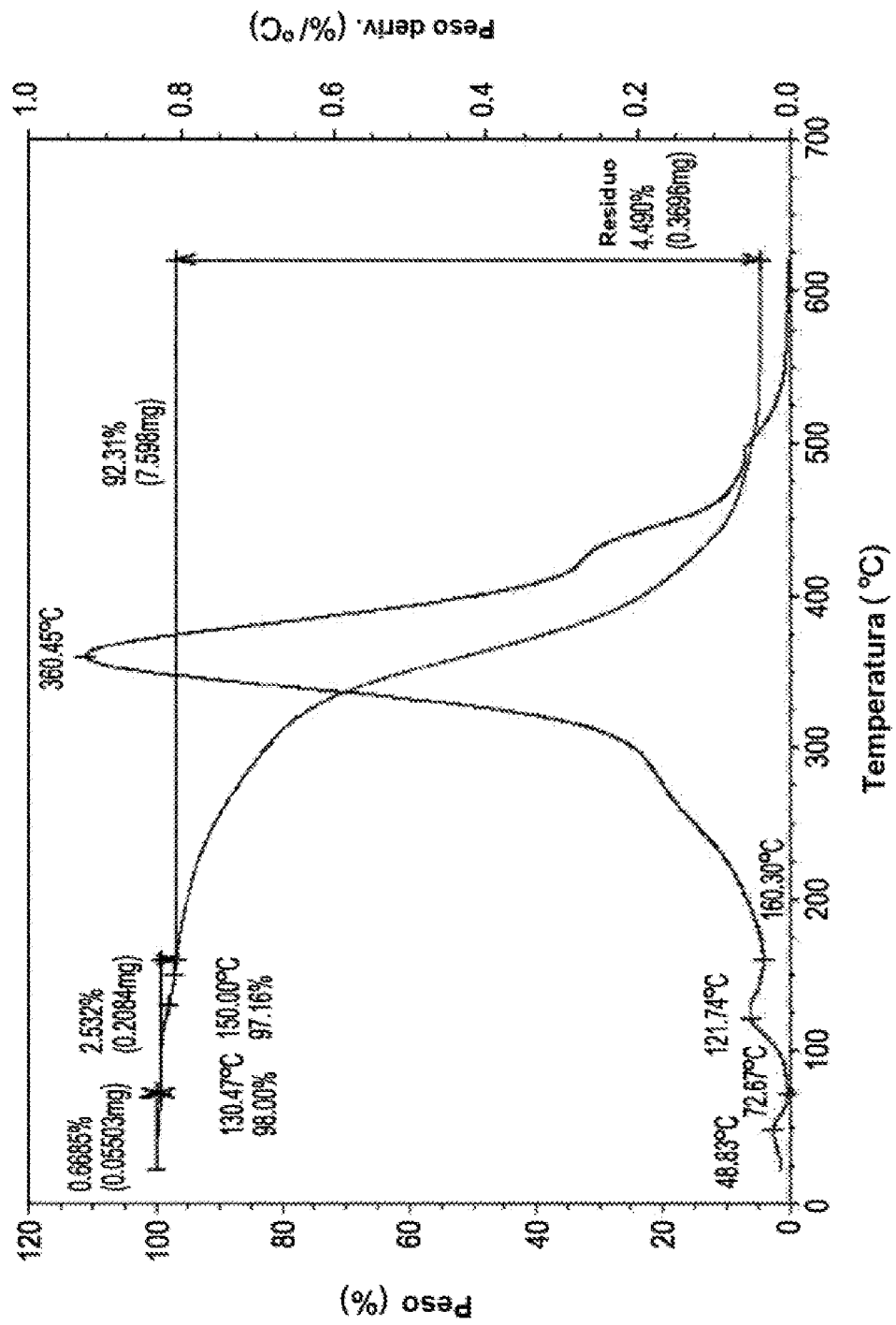


FIG. 40

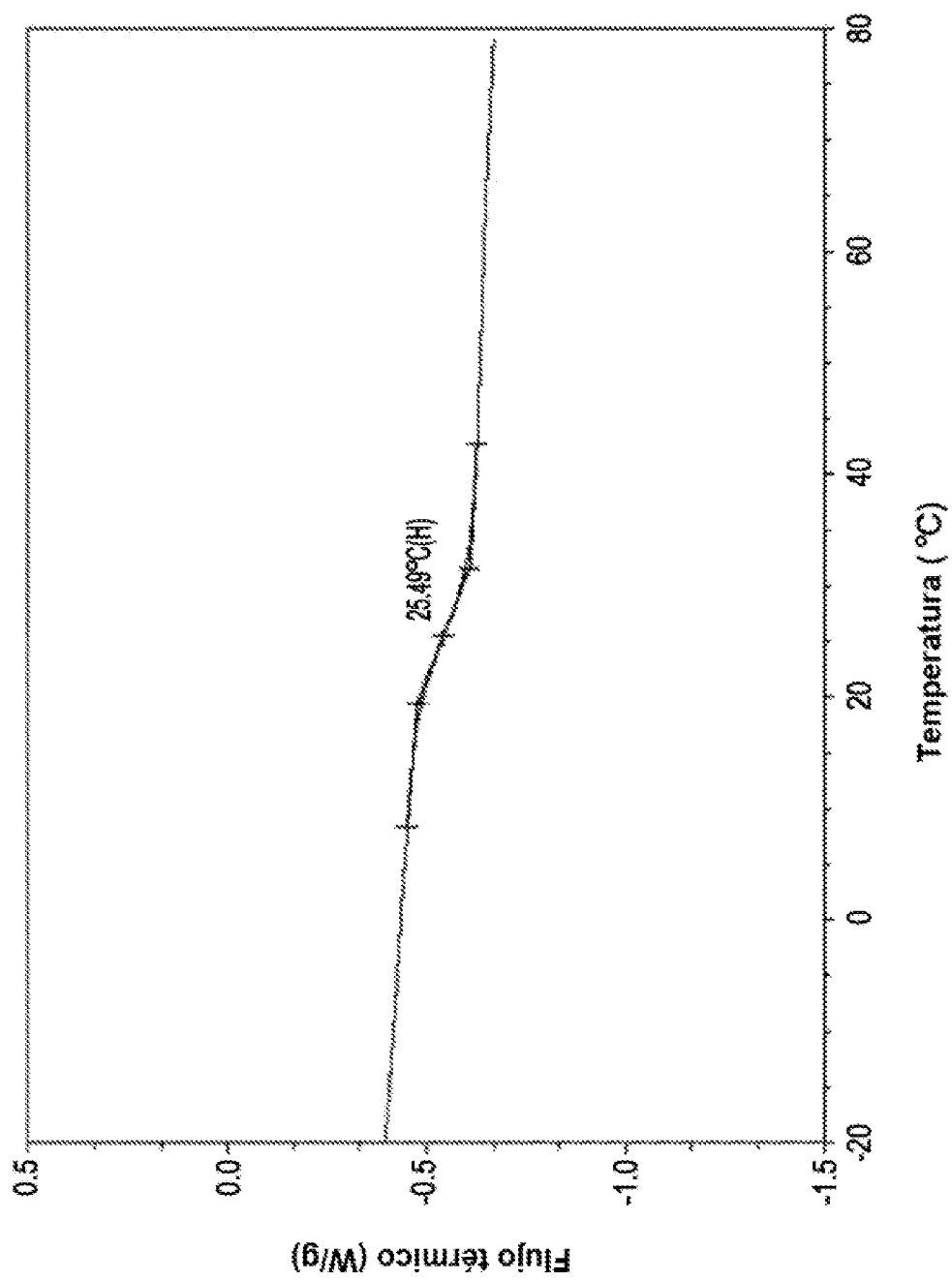


FIG. 41

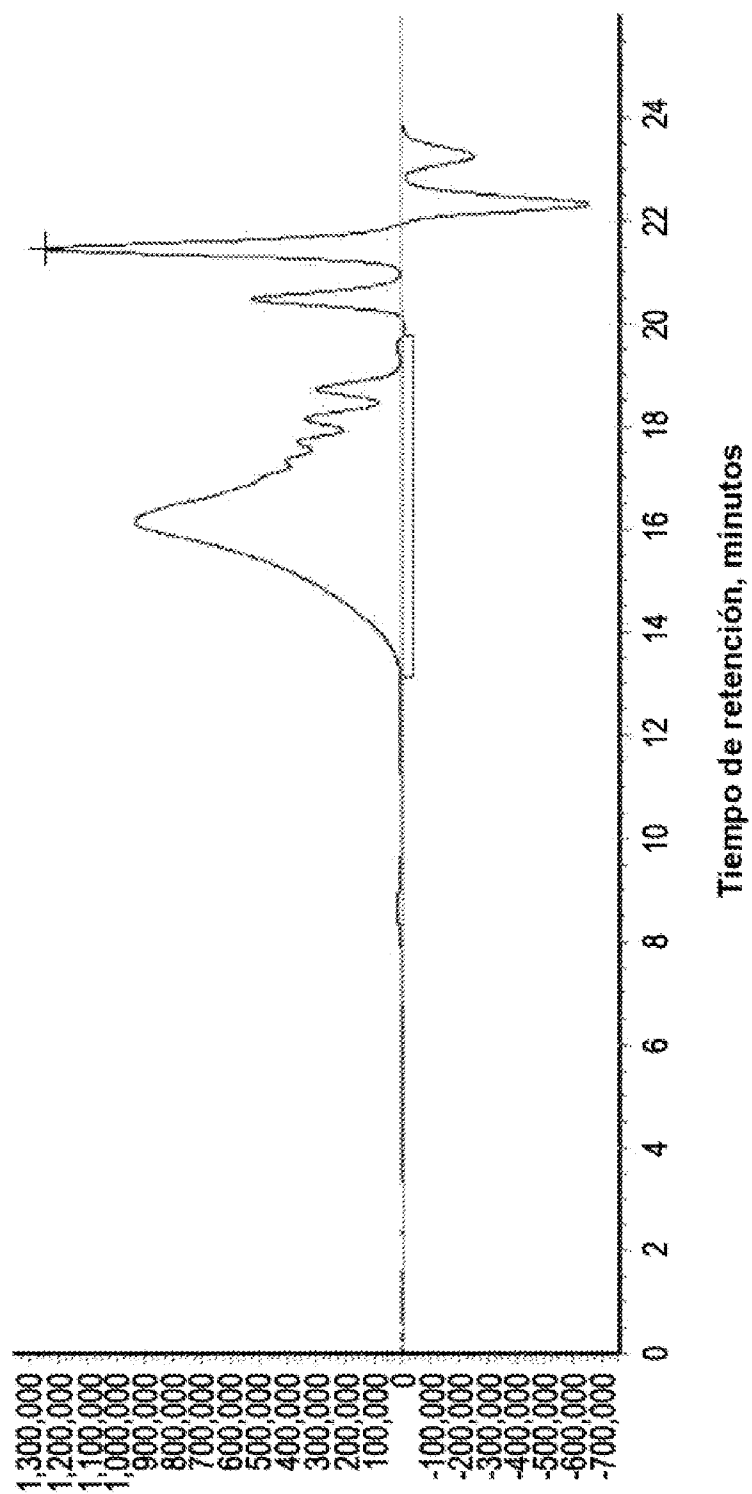


FIG. 42

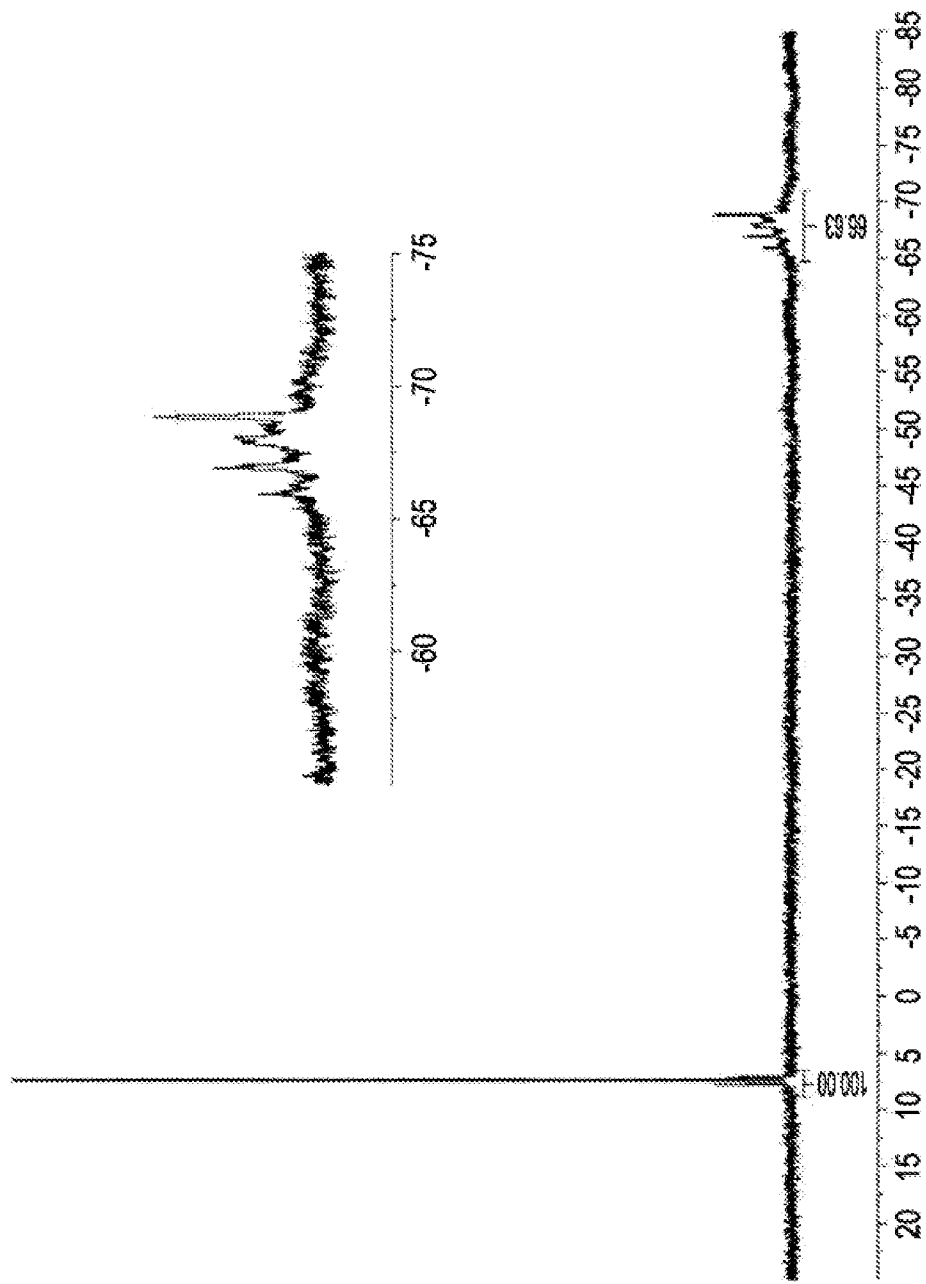


FIG. 43

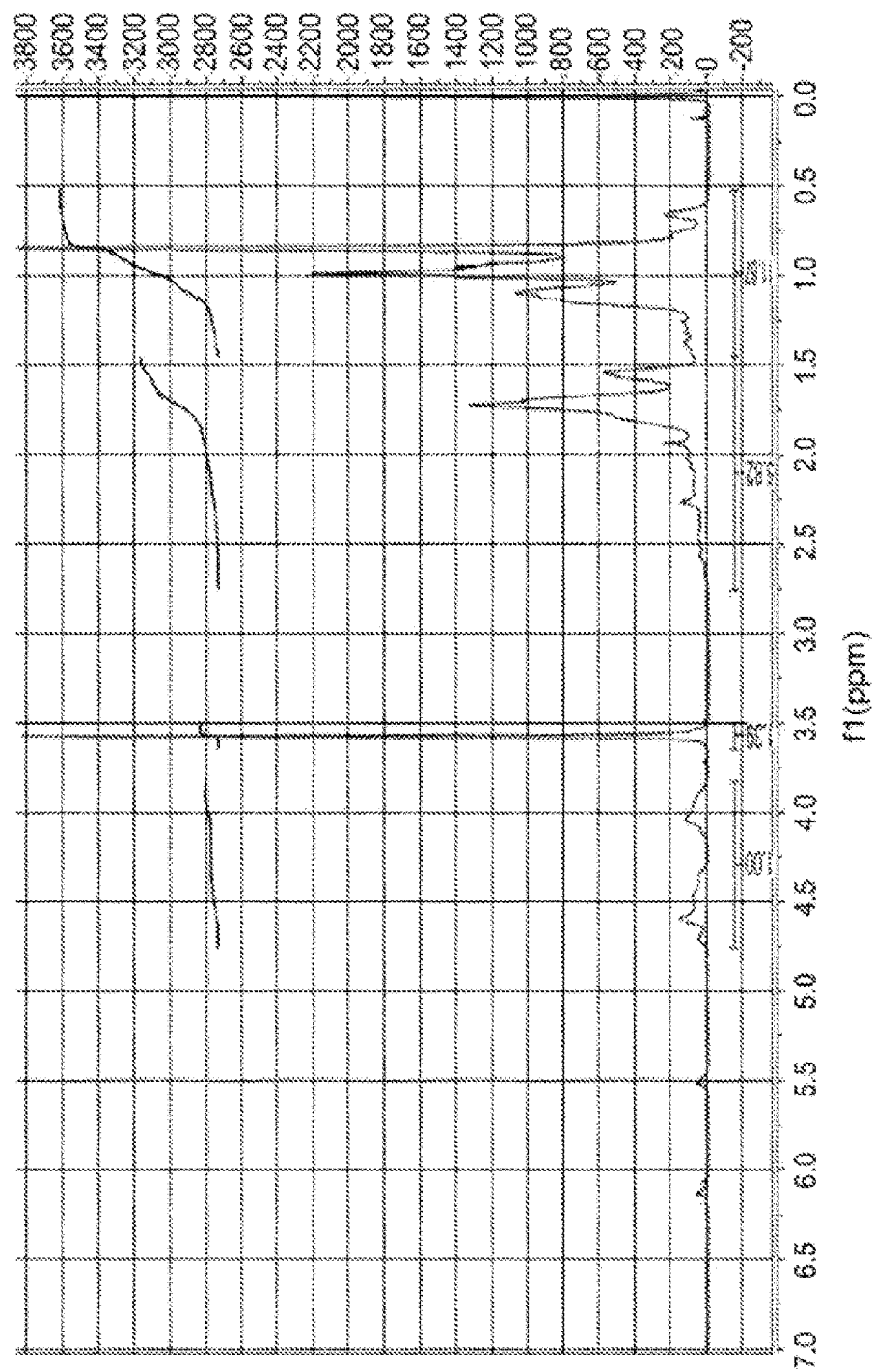


FIG. 44

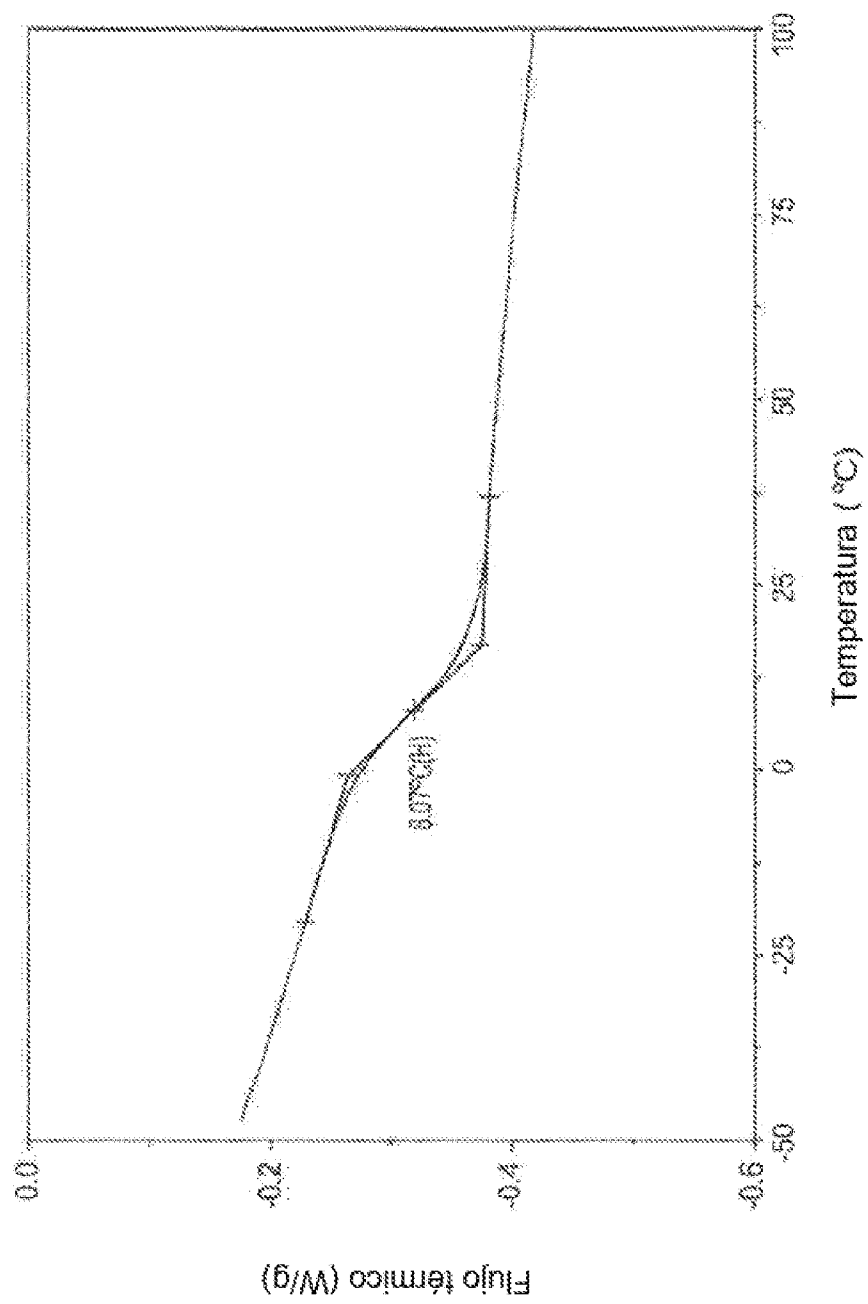


FIG. 45

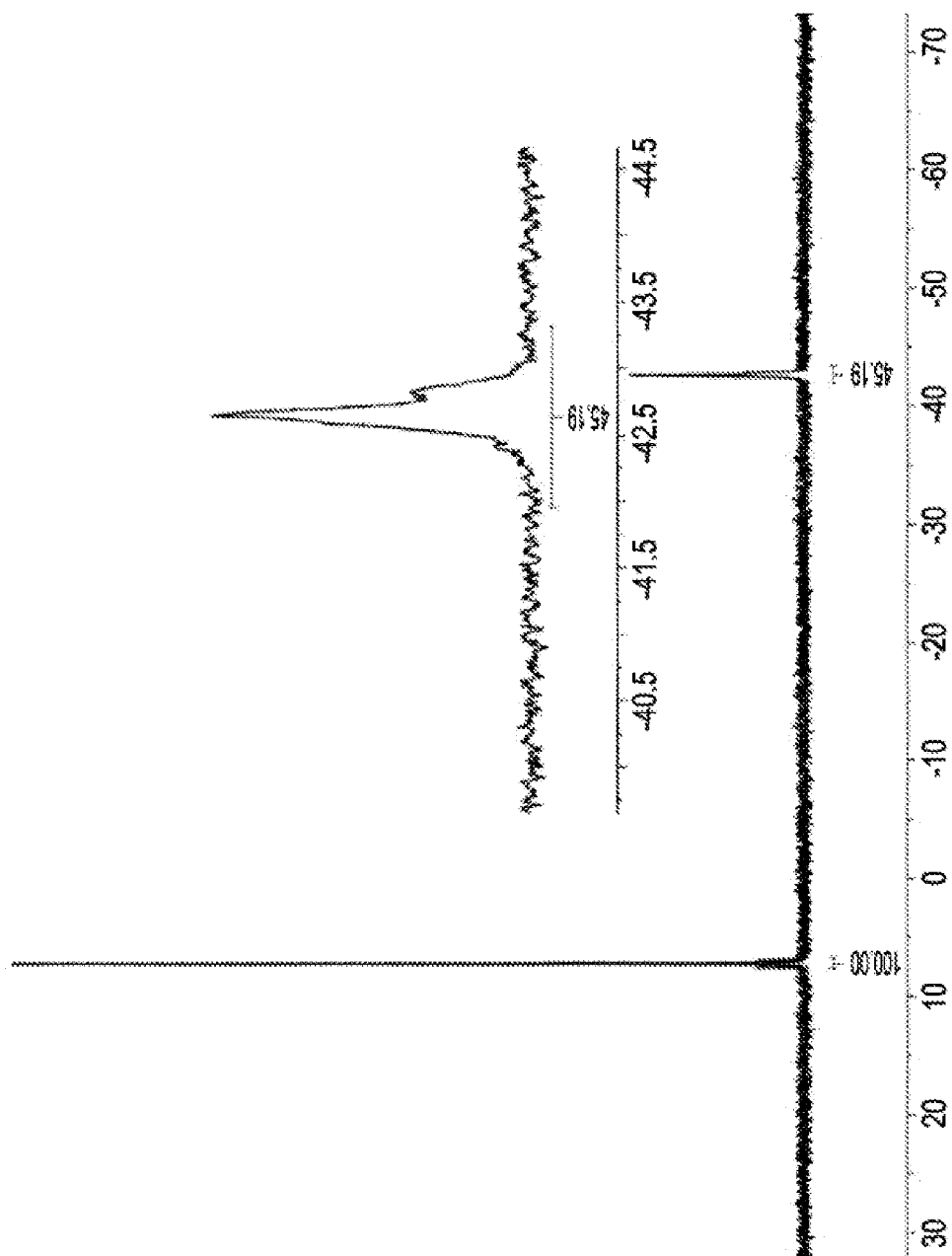


FIG. 46

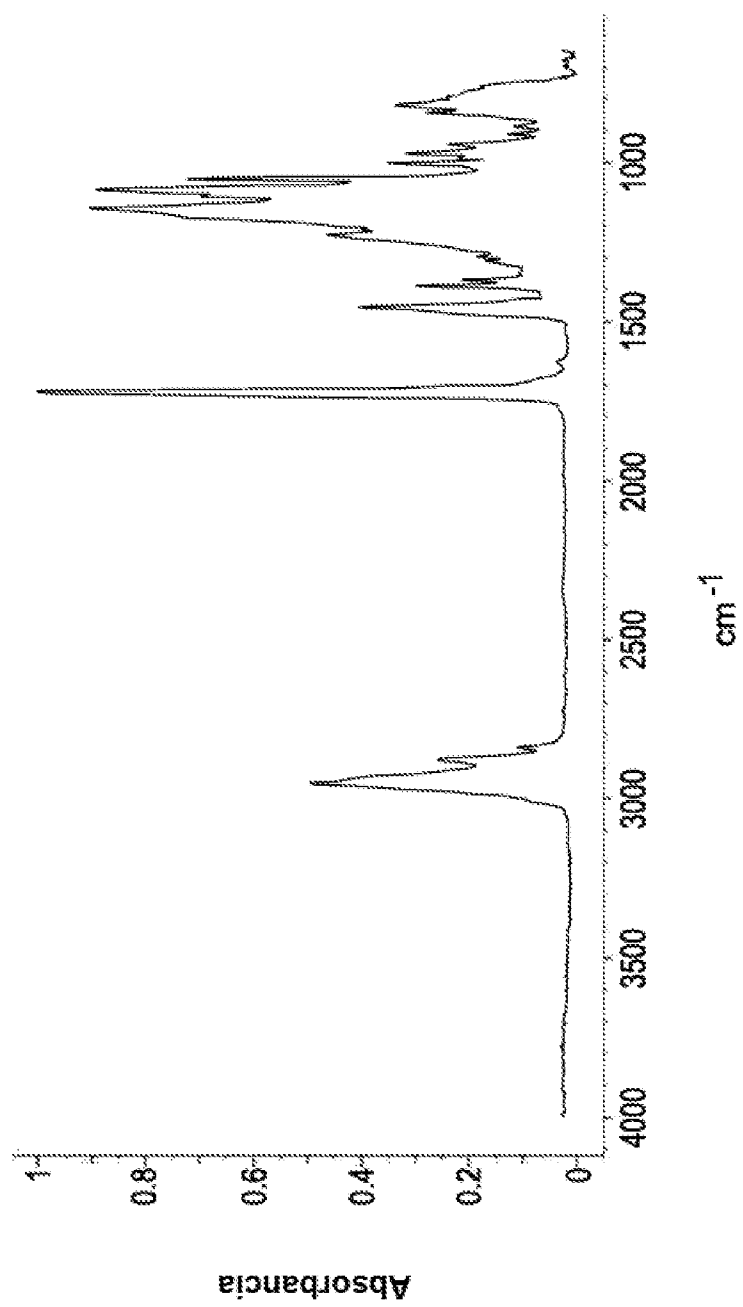


FIG. 47

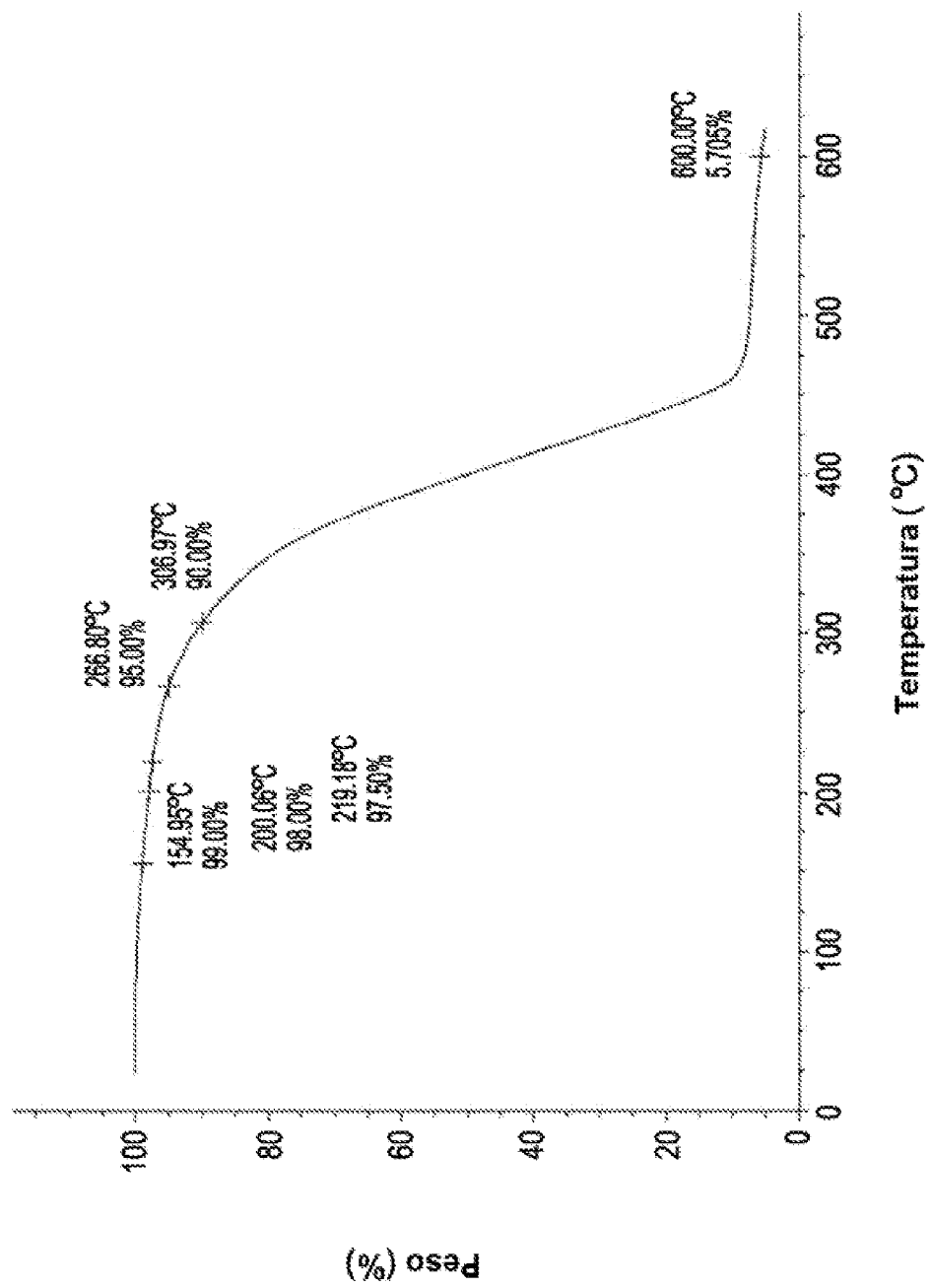


FIG. 48

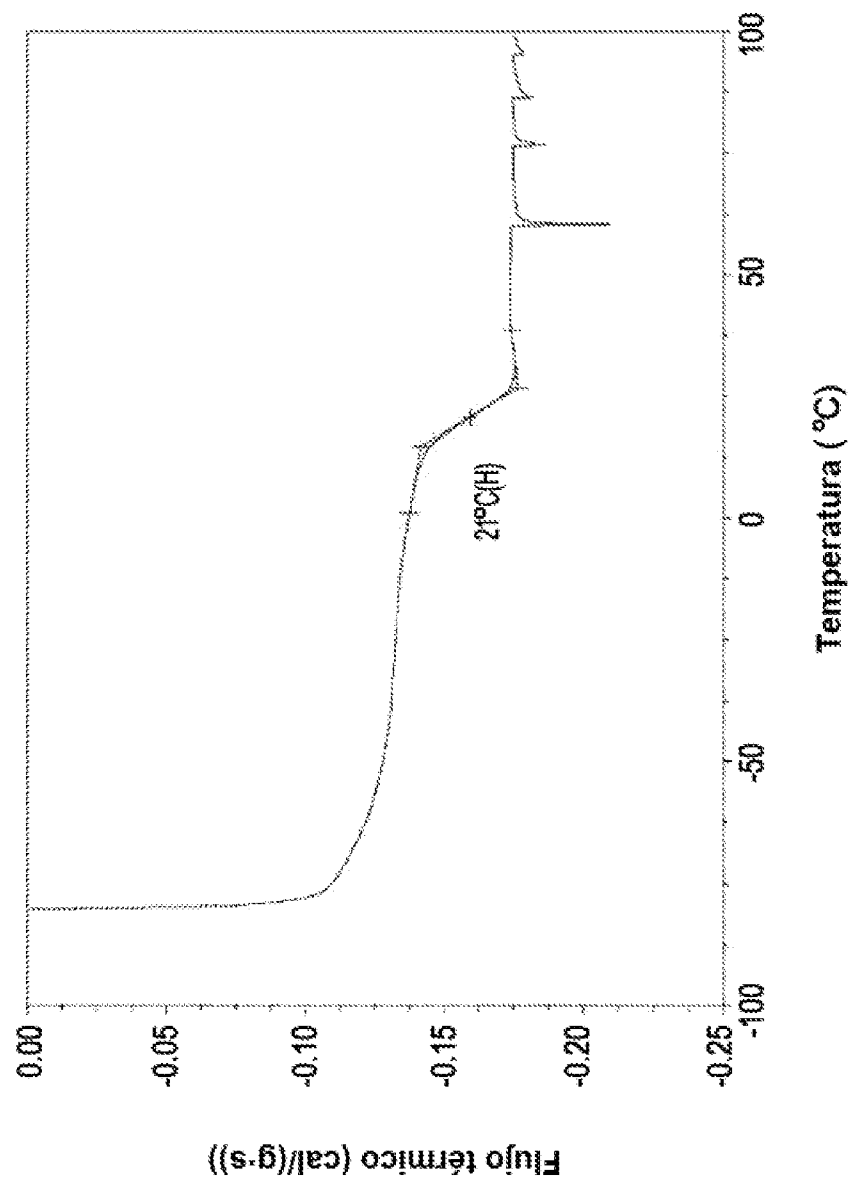


FIG. 49

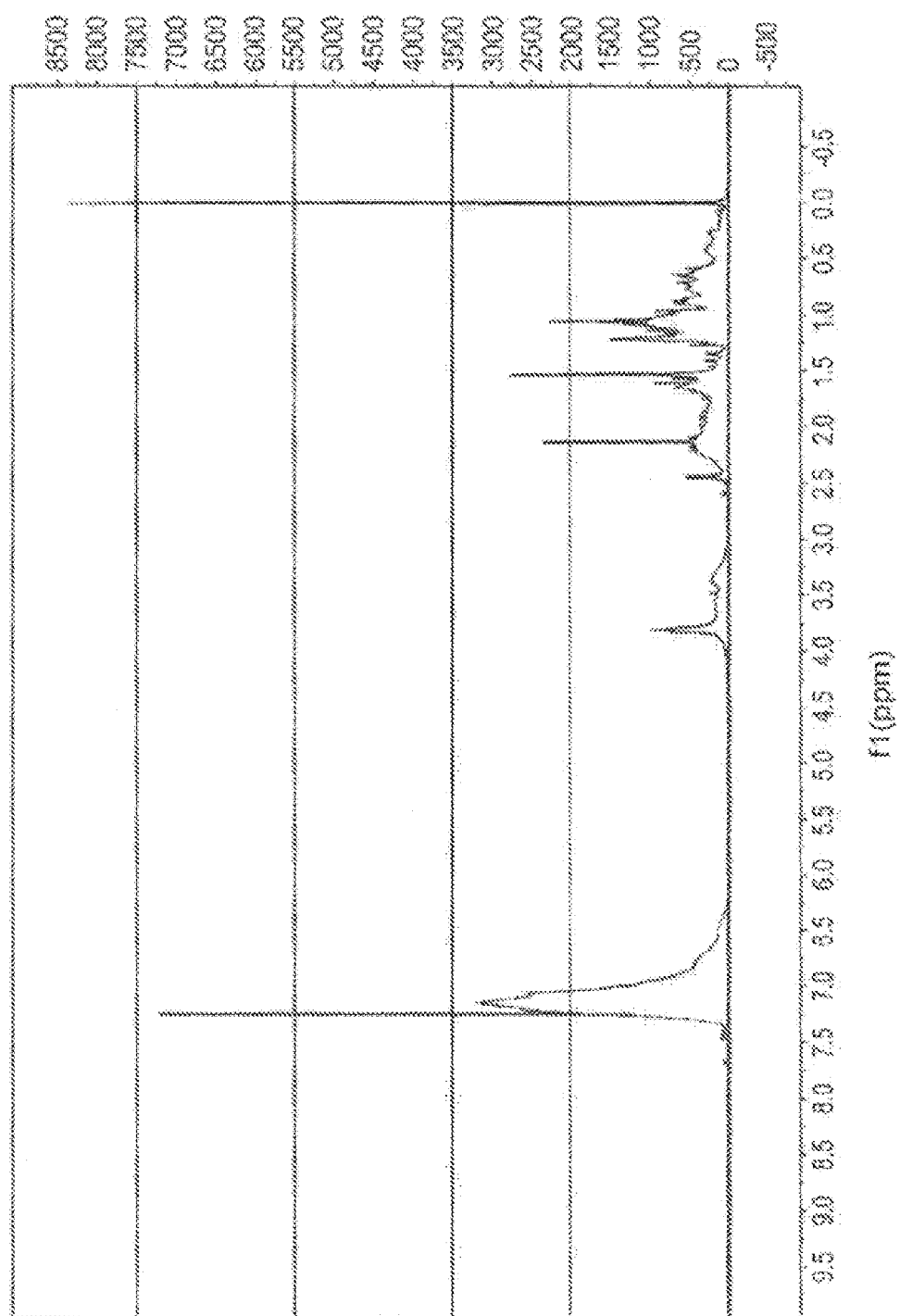


FIG. 50

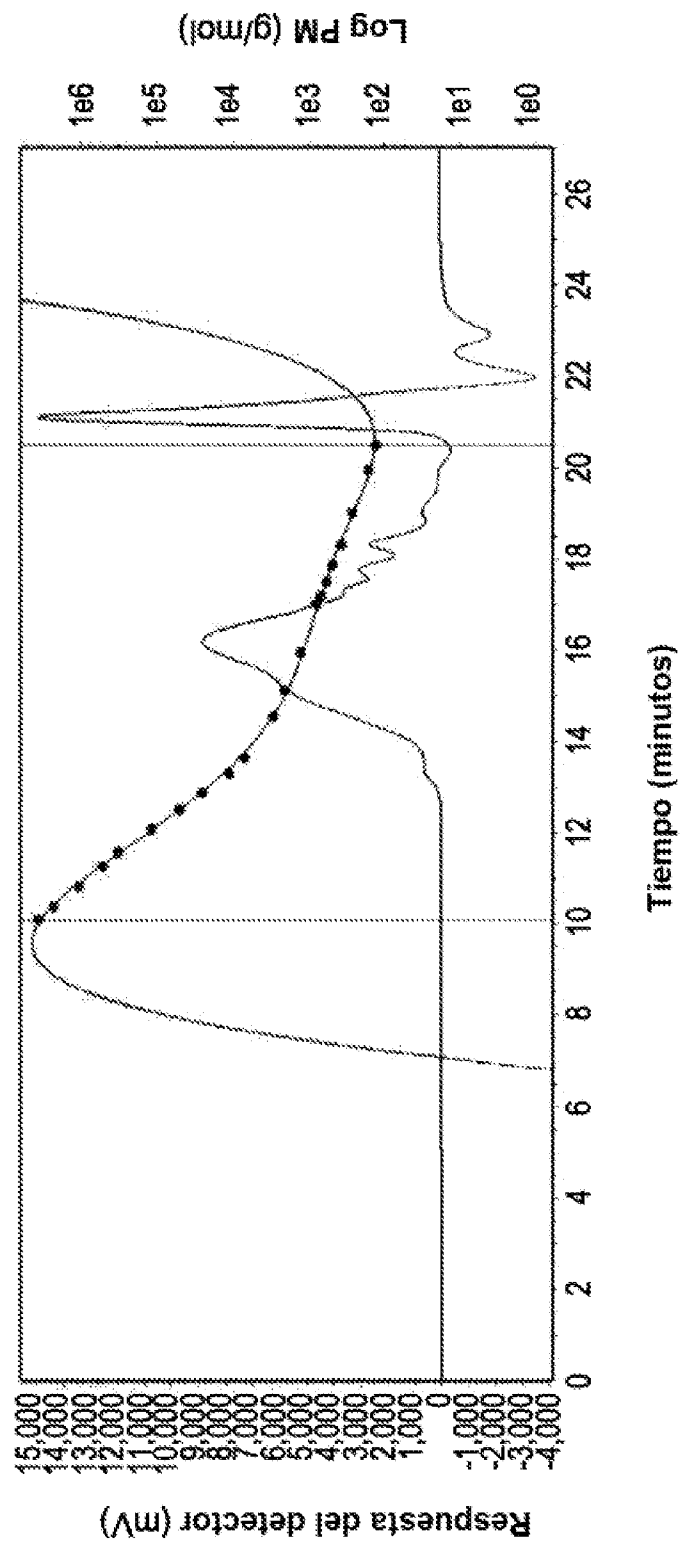


FIG. 51

767347

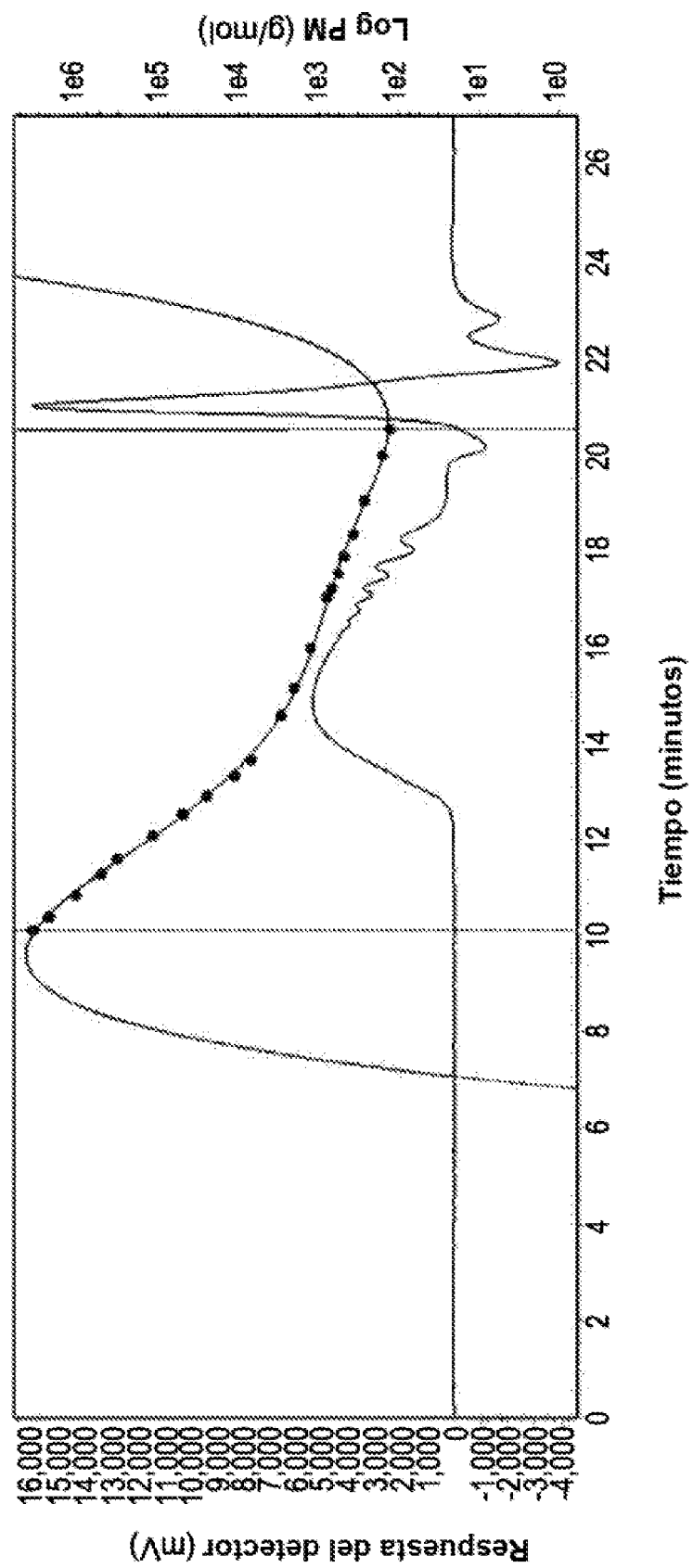


FIG. 52

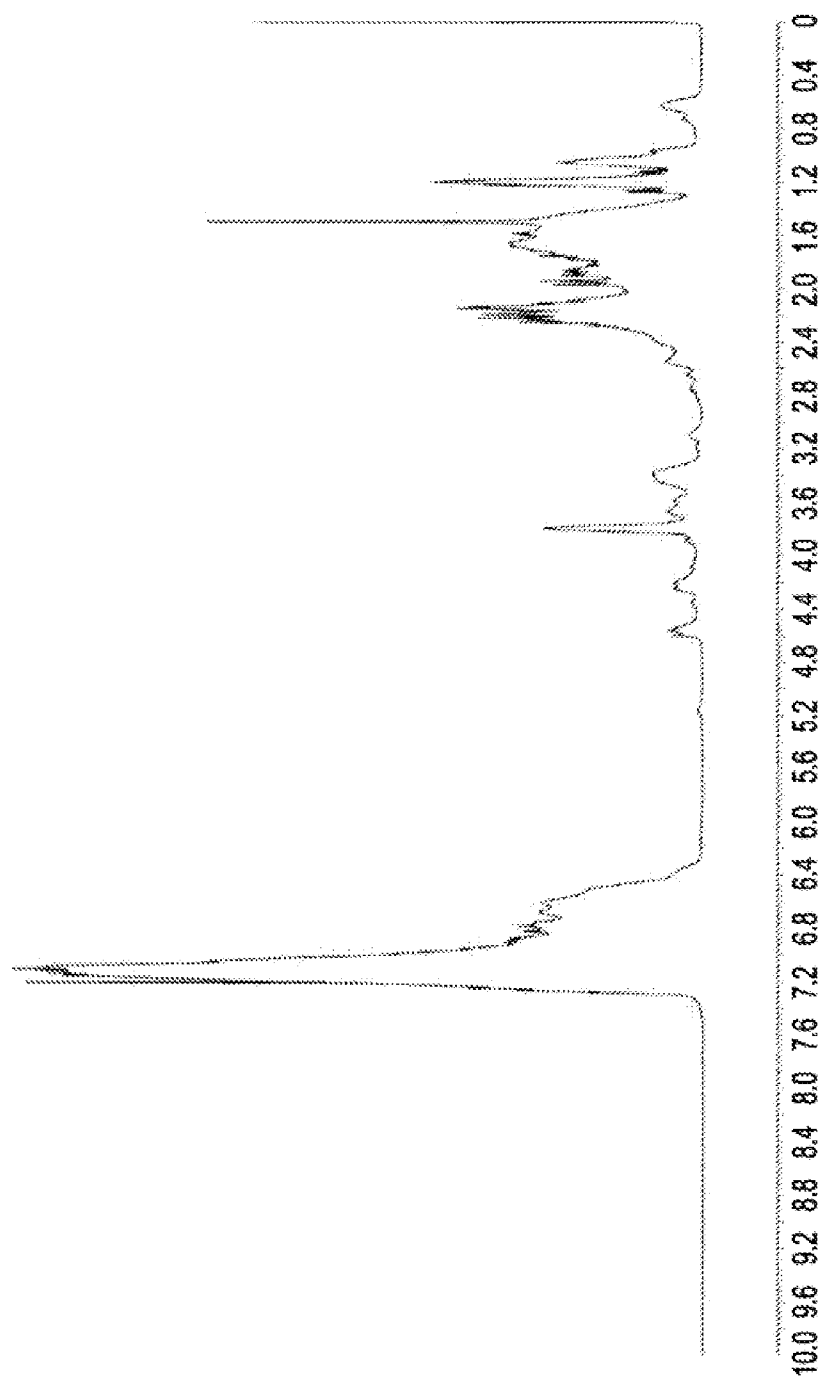


FIG. 53

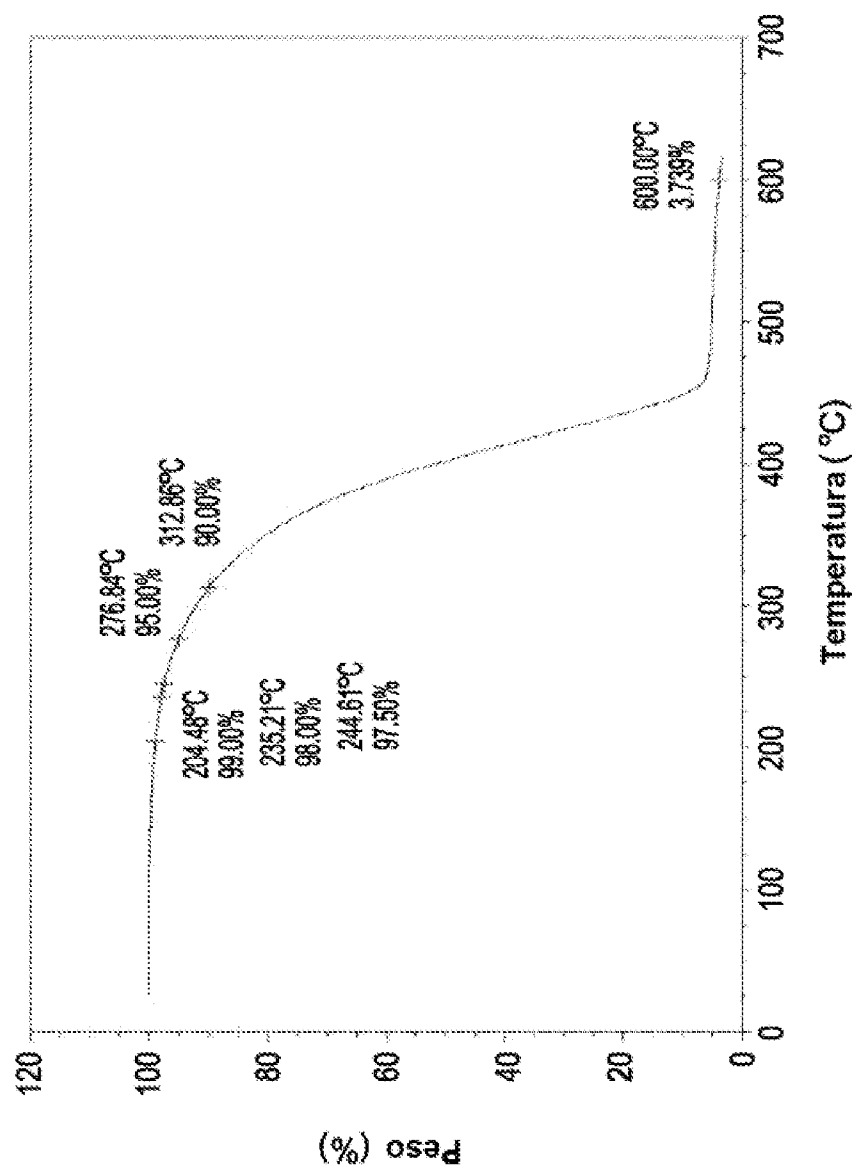


FIG. 54

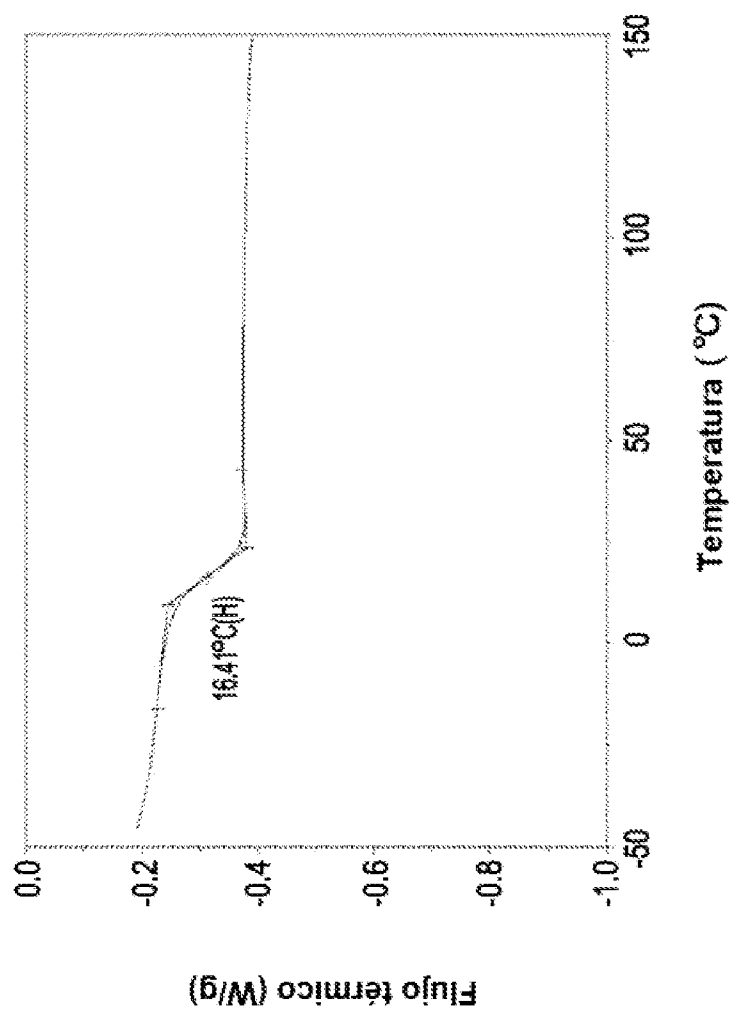


FIG. 55

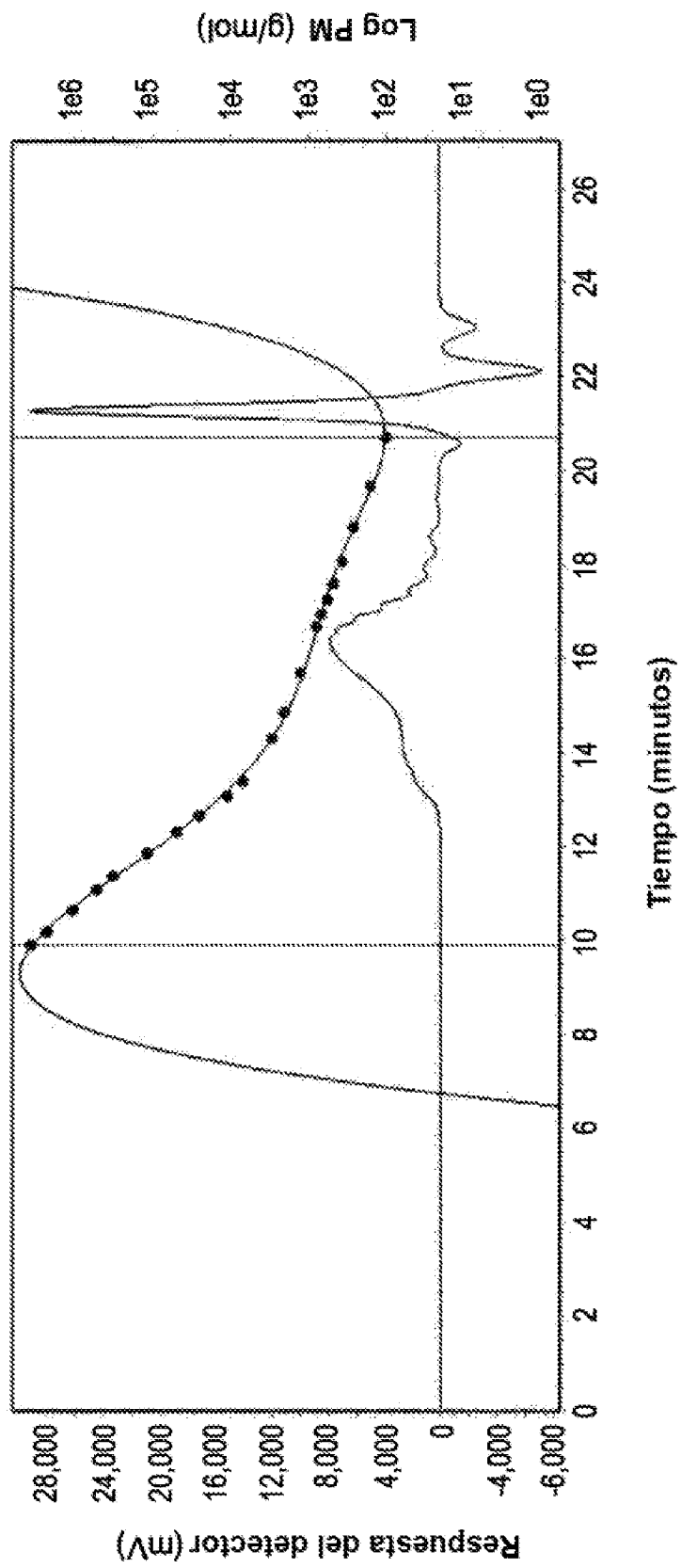


FIG. 56

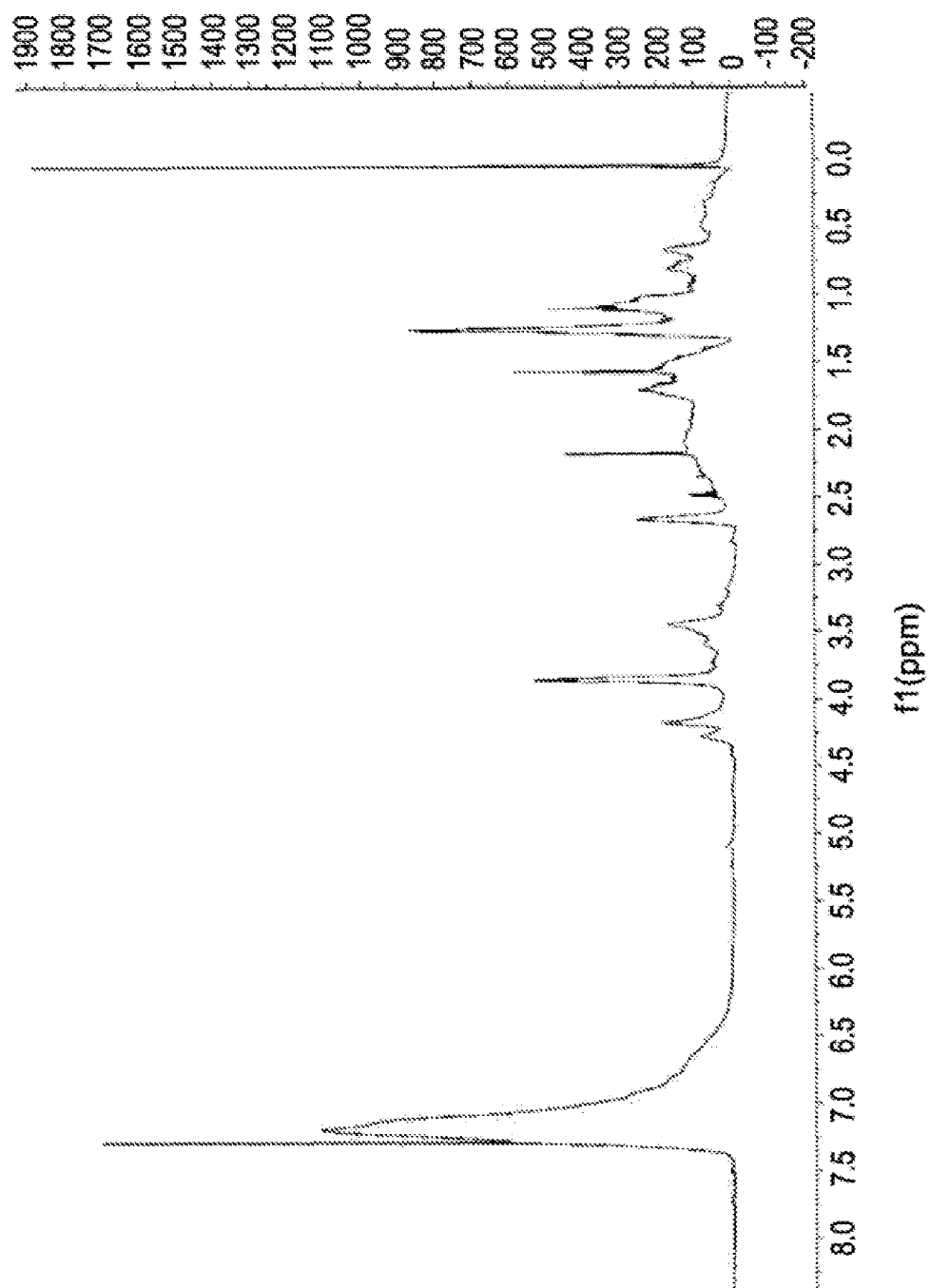


FIG. 57

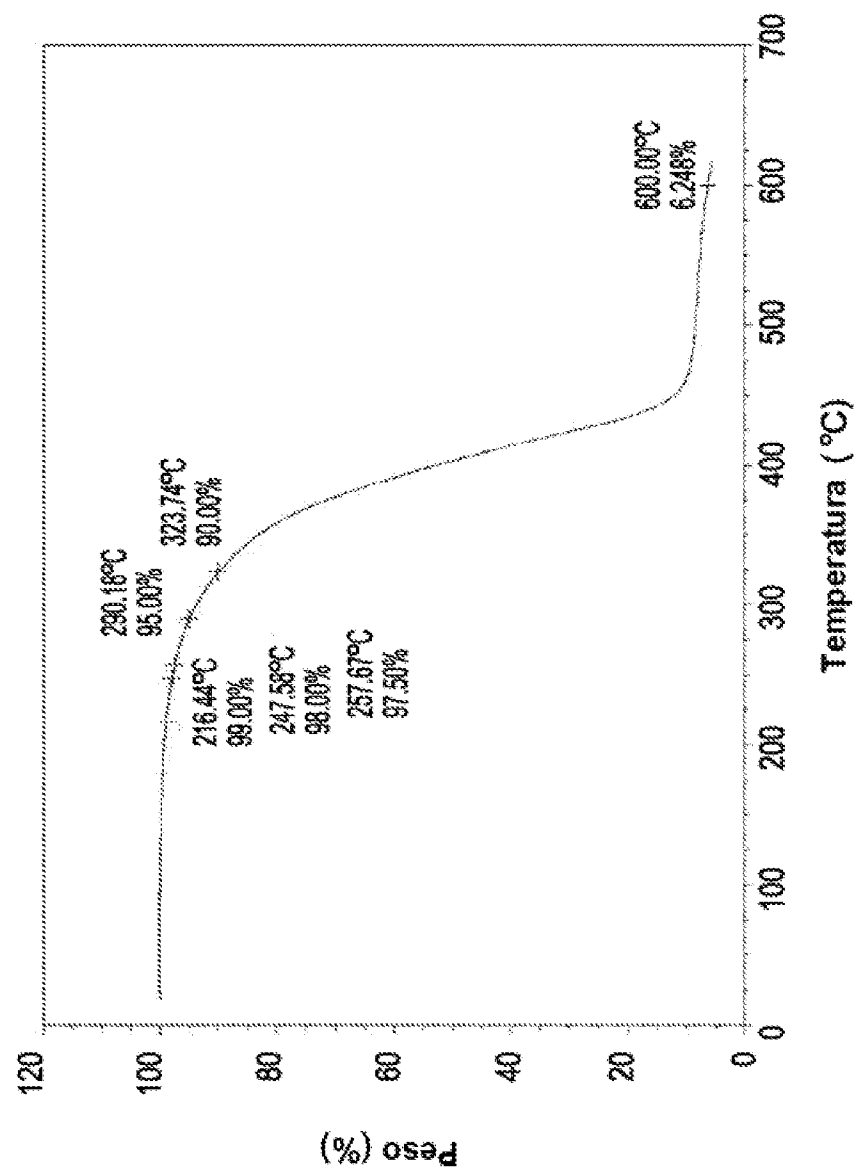


FIG. 58

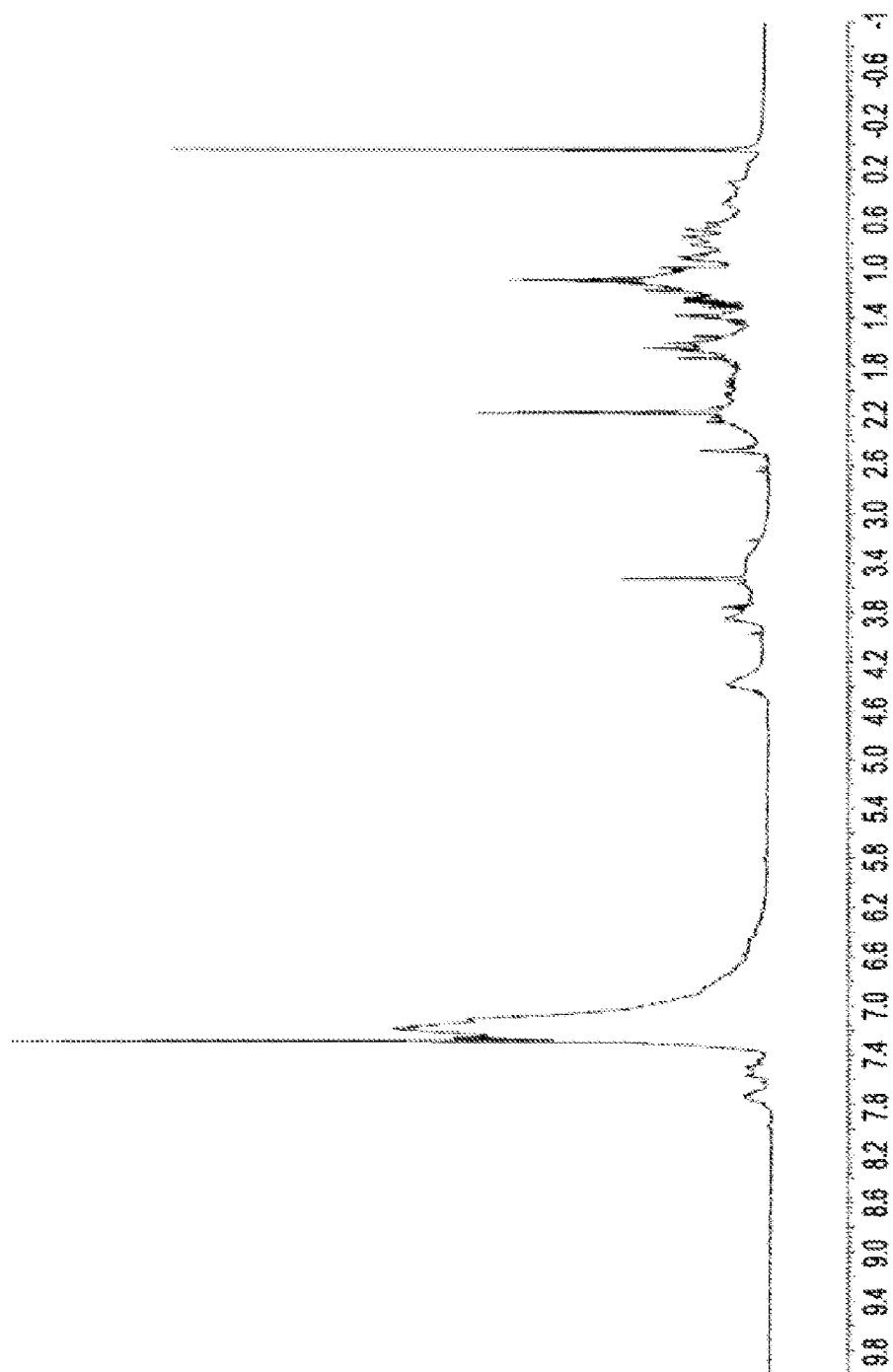


FIG. 59

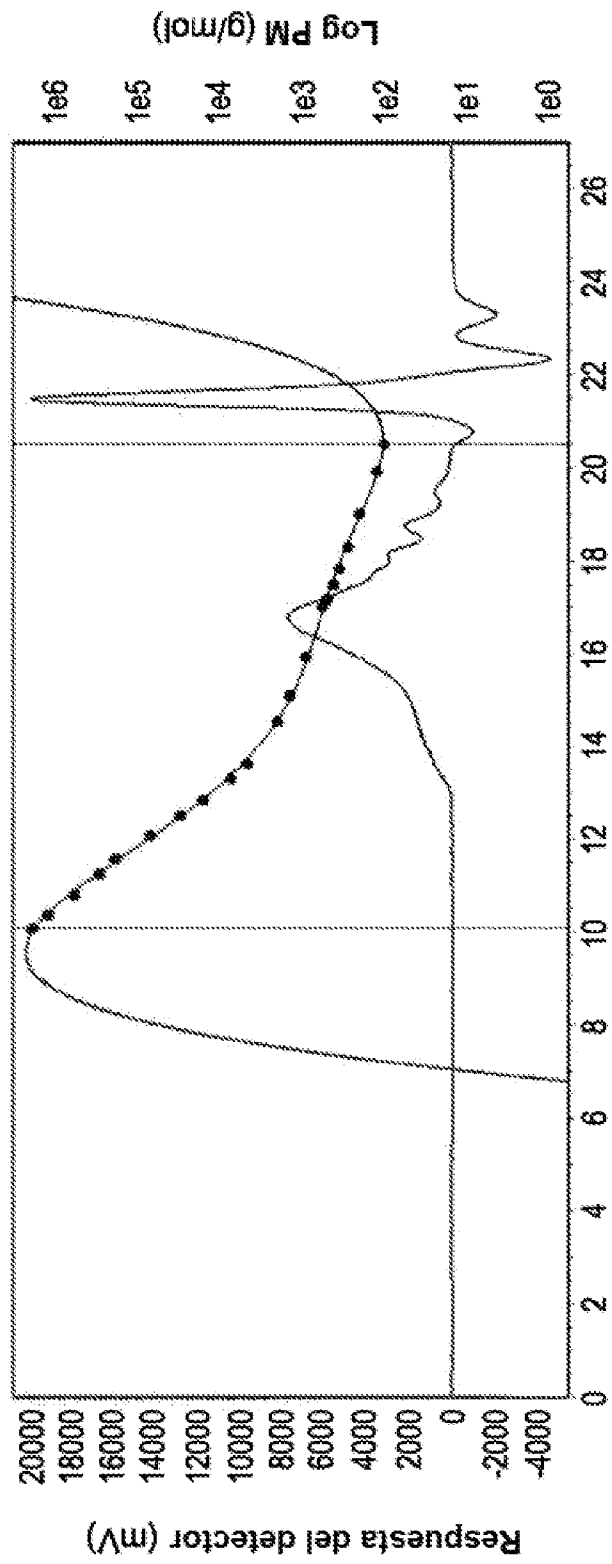


FIG. 60

