

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 426**

51 Int. Cl.:

C08F 255/10 (2006.01)
C08F 265/10 (2006.01)
C08F 220/10 (2006.01)
C08L 51/06 (2006.01)
C08F 8/14 (2006.01)
C08F 290/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.03.2013** **PCT/US2013/033637**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.10.2013** **WO13162804**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2013** **E 13780597 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2022** **EP 2841477**

54 Título: **Poliisobutilenos telequélidos injertados que poseen funcionalidad reactiva, procesos para preparar los mismos y composiciones curables que comprenden los mismos**

30 Prioridad:

27.04.2012 US 201261639485 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.12.2022

73 Titular/es:

HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE

72 Inventor/es:

SRIDHAR, LAXMISHA;
SHAH, SMITA;
MESSANA, ANDREW, D. y
JACOBINE, ANTHONY, F.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 930 426 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

Poliisobutilenos telequéricos injertados que poseen funcionalidad reactiva, procesos para preparar los mismos y composiciones curables que comprenden los mismos

Campo

La presente divulgación se refiere en términos generales a oligómeros y polímeros que tienen una arquitectura de uno o más restos de poliisobutileno colgantes injertados en una cadena principal orgánica, en donde la cadena principal contiene al menos una funcionalidad reactiva.

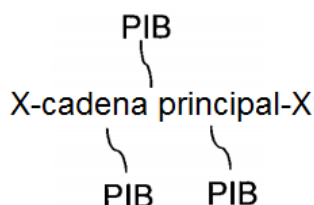
Breve descripción de tecnología relacionada

El proceso convencional para preparar poliisobutilenos telequéricos (PIB) que poseen funcionalidades reactivas implica polimerización catiónica a baja temperatura seguida de funcionalización posterior a la polimerización. Por ejemplo, se preparan poliisobutilenos telequéricos terminados en alilo mediante polimerización catiónica seguida de protección terminal con aliltrimetilxilano. Se preparan convencionalmente poliisobutilenos telequéricos que contienen acrilatos multifuncionales mediante reacción de esterificación de los correspondientes poliisobutilenos terminados en hidroxil multifuncionales con cloruro de acrilato o ácido acrílico. Estos procesos proporcionan una cadena principal lineal de poliisobutileno funcionalizada en uno o ambos extremos terminales, por ejemplo, X-cadena principal de poliisobutileno-X, donde X es una funcionalidad reactiva tal como un resto de acrilato, vinil éter o alilo. El tipo de funcionalización y el número de etapas empleados en el proceso hacen que tales materiales de poliisobutileno reactivos sean caros.

Los documentos de Patente US 4533723A, WO2011/062851 A1, DE4409259 A1 desvelan polímeros injertados de poliisobutileno y adhesivos obtenidos con los mismos.

Sumario

La presente divulgación proporciona oligómeros o polímeros funcionalizados que tienen una arquitectura injertada de dos o más restos de poliisobutileno colgantes injertados en una cadena principal que contiene al menos una funcionalidad reactiva polimerizable como se define en las reivindicaciones adjuntas. Por conveniencia, los oligómeros y polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos desvelados se denominarán polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos. Estos polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos pueden visualizarse esquemáticamente según la estructura:



donde la cadena principal no es poliisobutileno; X es una funcionalidad reactiva tal como un resto de (met)acrilato, vinil éter, alilo o maleimida que es terminal con respecto a la cadena principal; y PIB es un resto de poliisobutileno injertado en la cadena principal. En algunas realizaciones preferentes, la funcionalidad reactiva es (met)acrilato. Como se usa en el presente documento, (met)acrilato incluye acrilatos y metacrilatos.

Los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos desvelados son estructuralmente diferentes de oligómeros y polímeros de poliisobutileno conocidos y proporcionan redes curadas nuevas y diferentes con propiedades nuevas y diferentes. Los productos curados de los polímeros desvelados tienen ventajas potenciales, tales como propiedades superiores de barrera frente a gas y humedad y mejora de la adhesión a sustratos de baja energía superficial.

La presente divulgación también proporciona procesos útiles para preparar los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos desvelados empleando anhídrido poliisobutilenosuccínico fácilmente disponible como materia prima para funcionalizar grupos hidroxilo o amino presentes en (met)acrilatos, vinil éteres, alil éteres, etc., mono o multifuncionales. La funcionalidad en el producto final de polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo queda determinada por la funcionalidad presente en el material de partida de (met)acrilato, vinil éter o alil éter funcionalizado con hidroxil o amino.

La presente divulgación también proporciona una composición curable que comprende los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos desvelados. Los productos curados de la composición curable tienen propiedades

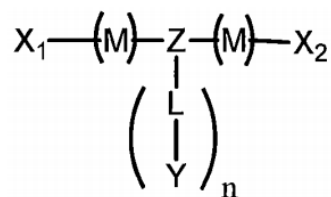
ventajas para uso como adhesivos o selladores.

Los compuestos desvelados incluyen todos y cada uno de isómeros y estereoisómeros. En general, a menos que se indique explícitamente de otro modo, los materiales y procesos desvelados pueden formularse alternativamente para comprender, consistir en o consistir esencialmente en cualquier componente, resto o etapa apropiado desvelado en el presente documento. Además, o alternativamente, los materiales y procesos desvelados pueden formularse para que estén desprovistos, o sustancialmente exentos, de cualquier componente, material, ingrediente, adyuvante, resto, especie y etapa usado en composiciones de la técnica anterior o que de otro modo no sea necesario para la consecución de la función y/o el objetivo de la presente divulgación.

Cuando se usa la palabra "aproximadamente" en el presente documento, pretende indicarse que la cantidad o condición que modifica puede variar en cierta medida más allá de la cantidad indicada siempre que se realicen la función y/o el objetivo de la divulgación. El experto en la materia entiende que raras veces hay tiempo para explorar completamente la extensión de cualquier área y espera que el resultado desvelado pueda extenderse, al menos en cierta medida, más allá de uno o más de los límites desvelados. Posteriormente, teniendo el beneficio de la presente divulgación y la comprensión del concepto y las realizaciones desvelados en el presente documento, el experto en la materia puede, sin esfuerzo inventivo, explorar más allá de los límites desvelados y, cuando se descubren realizaciones sin características inesperadas, esas realizaciones están dentro del significado del término aproximadamente, como se usa en el presente documento.

Descripción detallada

Una realización describe un polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo que tiene poliisobutileno injertado en una cadena principal que contiene una funcionalidad reactiva terminal, representado por la fórmula;



Z es una cadena principal orgánica que tiene una estructura de cadena generalmente lineal que tiene de 1 a aproximadamente 50 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. La estructura de Z puede comprender uno o más grupos alifáticos, uno o más grupos aromáticos, uno o más heteroátomos o cualquier combinación de los mismos. La estructura de Z puede incluir uno o más de ramificación, grupos alifáticos colgantes, grupos aromáticos colgantes y heteroátomos colgantes. Z no podrá ser poliisobutileno.

Cada M une uno de X_1 y X_2 a un átomo de la cadena principal orgánica Z. Cada M se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. Algunas estructuras de M a modo de ejemplo incluyen un enlace covalente, heteroátomo, alquilo C_{1-10} , arilo C_{6-10} , amida, uretano, urea, cicloalifático C_{3-6} , cicloarilo C_{6-10} y poliéter. M puede incluir dentro de esa estructura una o más partes lineales, ramificadas o cíclicas; una o más partes saturadas, insaturadas o aromáticas; uno o más sustituyentes seleccionados entre carbonilo, amida, alquilo, cicloalquilo C_{3-6} , cicloarilo C_{6-10} ; uno o más heteroátomos tales como átomos de N, O o S; o cualquier combinación de los mismos.

X_1 y X_2 se seleccionan independientemente entre H o una funcionalidad reactiva, pero al menos uno de X_1 y X_2 debe ser una funcionalidad reactiva. Algunas funcionalidades reactivas a modo de ejemplo incluyen acrilato, metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y N-vinilamida. Preferentemente, tanto X_1 como X_2 comprenden una funcionalidad reactiva seleccionada independientemente. Más preferentemente, tanto X_1 como X_2 comprenden una funcionalidad reactiva acrilato o funcionalidad reactiva metacrilato seleccionada independientemente.

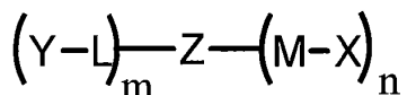
Y es un grupo poliisobutileno.

L conecta el grupo poliisobutileno a un átomo de la cadena principal orgánica Z o un átomo de la parte M. El grupo poliisobutileno no tiene que estar en una posición terminal en el conector L. L se selecciona entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. L puede incluir dentro de esa estructura una o más partes lineales, ramificadas o cíclicas, una o más partes saturadas, insaturadas o aromáticas, uno o más heteroátomos tales como átomos de N, O o S, o cualquier combinación de los mismos. Algunas estructuras de L a modo de ejemplo incluyen alquilo C_{1-5} , un heteroátomo, éster, tioéster, amida, imida, imida cíclica, cetona, carboxilo, uretano, carbonato, urea y combinaciones de las mismas. Si L es un enlace

covalente, el grupo poliisobutileno está unido directamente al átomo de cadena principal orgánica Z. Si existen múltiples conectores L, cada uno selecciona independientemente y puede ser diferente o igual que los demás conectores L.

5 n es un número entero de 2-10.

Una realización describe un polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo que tiene poliisobutileno injertado en una cadena principal que contiene una funcionalidad reactiva terminal, representado por la fórmula;



10

Z es una cadena principal orgánica que tiene una estructura de cadena generalmente lineal que tiene de 1 a aproximadamente 50 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. La estructura de Z puede comprender uno o más grupos alifáticos, uno o más grupos aromáticos, uno o más heteroátomos o cualquier combinación de los mismos. La estructura de Z puede incluir uno o más de ramificación, grupos alifáticos colgantes, grupos aromáticos colgantes y heteroátomos colgantes. Z no podrá ser poliisobutileno.

15

Cada M une un X a un átomo de la cadena principal orgánica Z. Cada M se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a aproximadamente 20 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. Algunas estructuras de M a modo de ejemplo incluyen un enlace covalente, heteroátomo, alquilo C₁₋₁₀, arilo C₆₋₁₀, amida, uretano, urea, cicloalifático C₃₋₆, cicloarilo C₆₋₁₀ y poliéter. M puede incluir dentro de esa estructura una o más partes lineales, ramificadas o cíclicas; una o más partes saturadas, insaturadas o aromáticas; uno o más sustituyentes seleccionados entre carbonilo, amida, alquilo, cicloalquilo C₃₋₆, cicloarilo C₆₋₁₀; uno o más heteroátomos tales como átomos de N, O o S; o cualquier combinación de los mismos.

20

Cada X es independientemente H o una funcionalidad reactiva, pero al menos un X debe ser una funcionalidad reactiva. Algunas funcionalidades reactivas a modo de ejemplo incluyen acrilato, metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y N-vinilamida. Preferentemente, X es una funcionalidad reactiva acrilato o funcionalidad reactiva metacrilato. Más preferentemente, cada X es una funcionalidad reactiva acrilato o funcionalidad reactiva metacrilato seleccionada independientemente.

30

Y es un grupo poliisobutileno.

L conecta el grupo poliisobutileno Y a un átomo de la cadena principal orgánica Z. El grupo poliisobutileno no tiene que estar en una posición terminal en el conector L. L se selecciona entre un enlace covalente o una estructura que tiene de 1 a aproximadamente 30 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. L puede incluir una o más partes lineales, ramificadas o cíclicas, una o más partes saturadas, insaturadas o aromáticas, uno o más heteroátomos tales como átomos de N, O o S, o cualquier combinación de los mismos. Algunas partes L a modo de ejemplo incluyen alquilo C₁₋₅, un heteroátomo, éster, tioéster, amida, imida, imida cíclica, cetona, carboxilo, uretano, carbonato, urea y combinaciones de las mismas. Si L es un enlace covalente, el grupo poliisobutileno está unido directamente a la cadena principal orgánica Z. Si existen múltiples conectores L, cada uno se selecciona independientemente y puede ser diferente o igual que los demás conectores L.

35

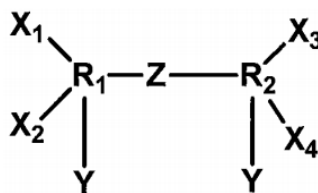
40

45

m y n son cada uno independientemente un número entero de 2-10.

Una realización describe un polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo que tiene un poliisobutileno telequérico injertado en una cadena principal que contiene funcionalidad reactiva terminal, representado por la fórmula;

50



Z es una cadena principal orgánica que tiene una estructura de cadena generalmente lineal de 1 a aproximadamente 50 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10

55

átomos. Z puede ser saturado o insaturado. La estructura de Z puede comprender uno o más grupos alifáticos, uno o más grupos aromáticos, uno o más heteroátomos o cualquier combinación de los mismos. La estructura de Z puede incluir uno o más de ramificación, grupos alifáticos colgantes, grupos aromáticos colgantes y heteroátomos colgantes. Z no podrá ser poliisobutileno.

X₁, X₂, X₃ y X₄ se seleccionan cada uno independientemente entre H o una funcionalidad reactiva, pero al menos uno de X₁, X₂, X₃ y X₄ debe ser una funcionalidad reactiva. Algunas funcionalidades reactivas a modo de ejemplo incluyen acrilato, metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y *N*-vinilamida. Preferentemente, la totalidad de X₁, X₂, X₃ y X₄ comprende una funcionalidad reactiva seleccionada independientemente. Más preferentemente, la totalidad de X₁, X₂, X₃ y X₄ comprende una funcionalidad reactiva acrilato o metacrilato seleccionada independientemente.

Cada Y es un grupo poliisobutileno.

R₁ y R₂ son segmentos que conectan las funcionalidades reactivas X₁, X₂, X₃ y X₄ y los grupos de PIB Y a la cadena principal Z. R₁ y R₂ son cada uno estructuras orgánicas seleccionadas independientemente que tienen de 1 a aproximadamente 30 átomos, ventajosamente de 1 a aproximadamente 20 átomos y más ventajosamente de 1 a aproximadamente 10 átomos. R₁ y R₂ pueden incluir cada uno independientemente dentro de esa estructura una o más partes lineales, ramificadas o cíclicas, una o más partes saturadas, insaturadas o aromáticas, uno o más heteroátomos tales como átomos de N, O o S, o cualquier combinación de los mismos. Algunas partes R₁ y R₂ a modo de ejemplo incluyen un heteroátomo, alquilo C₁₋₁₀, arilo C₆₋₁₀.

Los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos en cualquier realización desvelada pueden usarse como parte de una composición curable térmicamente o fotocurable adecuada para uso como adhesivo o sellador.

Los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos en cualquier realización desvelada tienen un peso molecular máximo de aproximadamente 30.000 y un peso molecular preferente de aproximadamente 10.000 o menos, y un peso molecular más preferente de 1000 a 10.000. A menos que se especifique de otro modo, todos los pesos moleculares son promedio en peso (Mw).

Los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos pueden ser un líquido, una pasta o un sólido. Si son un sólido, el polímero telequérico puede formarse en una forma conveniente, tal como una película. Preferentemente, el polímero telequérico es un líquido viscoso o pasta. La viscosidad de los polímeros telequéricos líquidos o pastosos puede variar de 10.000 cPs a aproximadamente 5.000.000 cPs, medida mediante un viscosímetro Brookfield (modelo DV-11) o mediante un reómetro ARES-M. Como se usa en el presente documento, un líquido fluirá por gravedad a temperatura ambiente (aproximadamente 70 °F); una pasta puede fluir o no fluir por gravedad a temperatura ambiente, pero puede bombearse; y un sólido no fluirá por gravedad a temperatura ambiente y no puede bombearse a temperatura ambiente.

Síntesis de polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos.

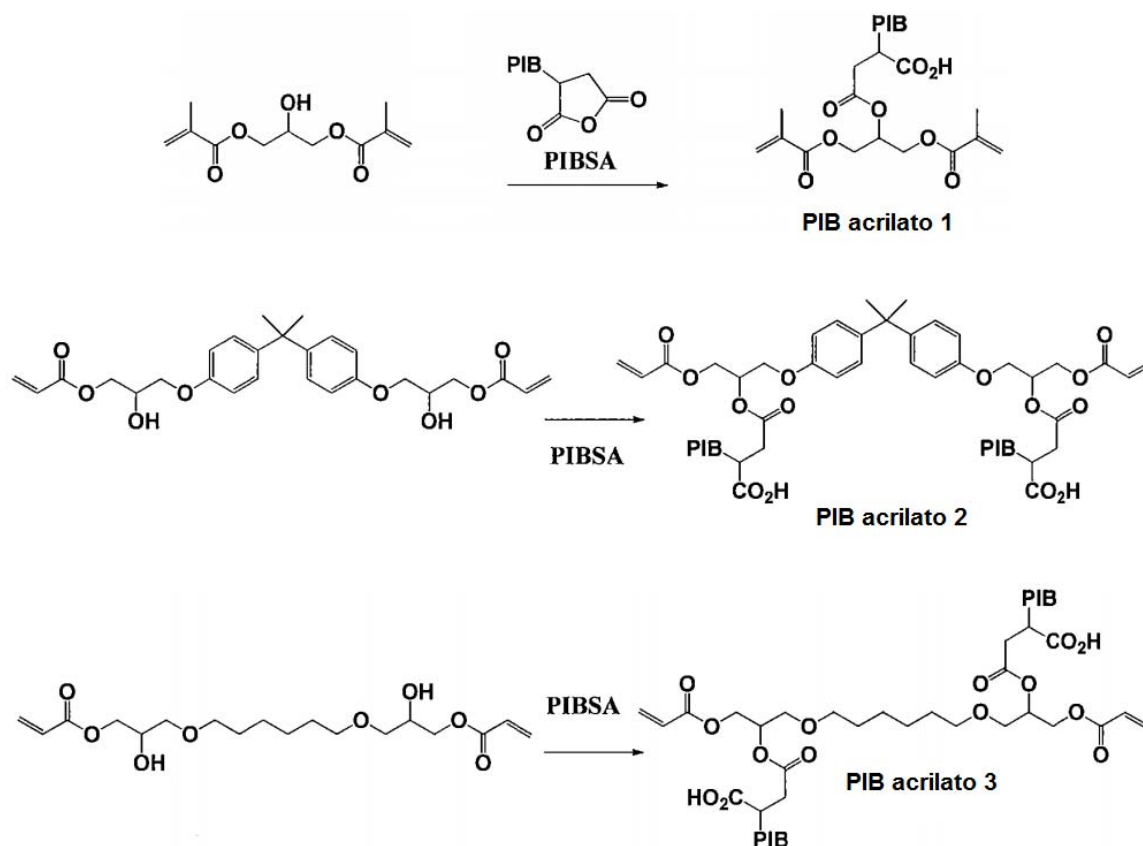
Síntesis de acrilatos, metacrilatos y acrilamidas injertados con poliisobutileno

Un proceso para la síntesis de polímeros de (met)acrilato multifuncionales injertados con poliisobutileno implica la reacción de diacrilatos que contienen grupos hidroxilo, amino o tior con anhídrido poliisobutilenosuccínico (PIBSA) disponible comercialmente, opcionalmente en presencia de un disolvente y una cantidad catalítica de un ácido o base de Lewis. Está disponible comercialmente PIBSA de peso molecular inferior (menos de aproximadamente 2300 Mn) en proveedores tales como BASF y el grupo Texas Petrochemicals. Se conocen procedimientos sintéticos para fabricar PIB de peso molecular superior (aproximadamente 2300 Mw). Véase, por ejemplo, el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4169836, cuyos contenidos se incorporan en su totalidad.

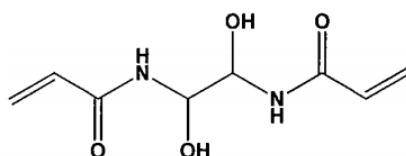
Usando este enfoque, se prepararon varios diacrilatos y metacrilatos injertados con poliisobutileno, tales como PIB acrilato 1; PIB acrilato 2; y PIB acrilato 3 a partir de los correspondientes monohidroxi o dihidroxidiacrilatos o metacrilatos, como se muestra en la Figura 1.

Los materiales de partida de hidroxiacrilato correspondientes están disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich. La reacción podría realizarse sin disolvente a mayor temperatura o puede usarse opcionalmente un disolvente tal como THF, diclorometano, 1,2-diclorometano e hidrocarburos alifáticos o aromáticos, tales como hexano y tolueno. Pueden usarse opcionalmente bases de Lewis y ácidos de Lewis como catalizadores para acelerar la reacción. Algunos ejemplos de bases de Lewis incluyen aminas terciarias tales como trietilamina, DMAP. Algunos ejemplos de catalizadores de ácido de Lewis incluyen perclorato de cinc, triflato de bismuto, trimetilsililtrifluorometano sulfonato, todos ellos disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich.

Figura 1: síntesis de acrilatos multifuncionales injertados con PIB.

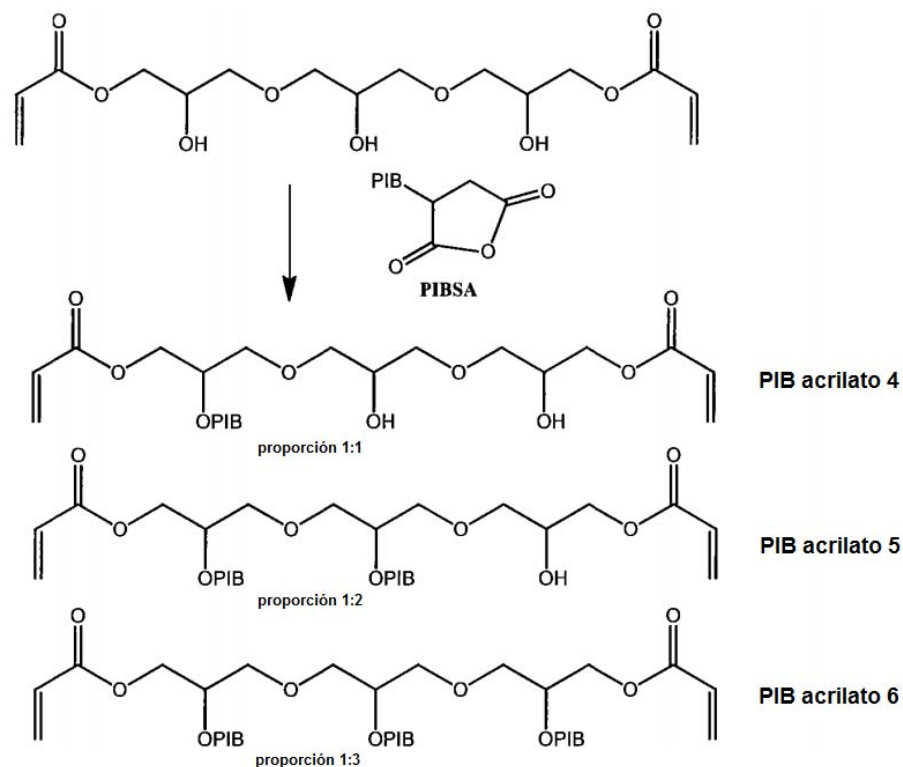


De forma análoga, las correspondientes acrilamidas injertadas con PIB se prepararon haciendo reaccionar la dihidroxibisacrilamida disponible comercialmente (Sigma-Aldrich) mostrada a continuación con PIBSA.



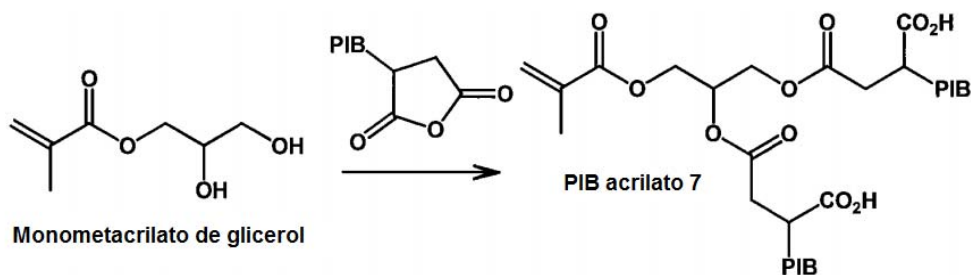
Con diacrilatos que poseen múltiples grupos hidroxilo en la cadena principal, la proporción de diacrilato con respecto a PIBSA podría alterarse para obtener una, dos o tres unidades de PIB injertadas en la cadena principal de diacrilato, como se muestra en la Figura 2. De ese modo, se obtuvieron los PIB acrilatos 4, 5 y 6 haciendo reaccionar trihidroxidiacrilato disponible comercialmente (Sigma-Aldrich) con una cantidad estequiométrica apropiada de PIBSA. Se usó GPC como técnica analítica para confirmar el injerto de múltiples unidades de poliisobutileno en el compuesto de trihidroxidiacrilato. A diferencia de los métodos convencionales, en los que el peso molecular del poliisobutileno se controla durante la polimerización catiónica a baja temperatura, este método ofrece la oportunidad de controlar el peso molecular del polímero de acrilato injertado con PIB durante el proceso de injerto. Este injerto controlado de PIB también ofrece la oportunidad de ajustar la carga de PIB del polímero para mejorar ventajosamente la adhesión de baja energía superficial.

Figura 2: síntesis de diacrilatos injertados con poliisobutileno



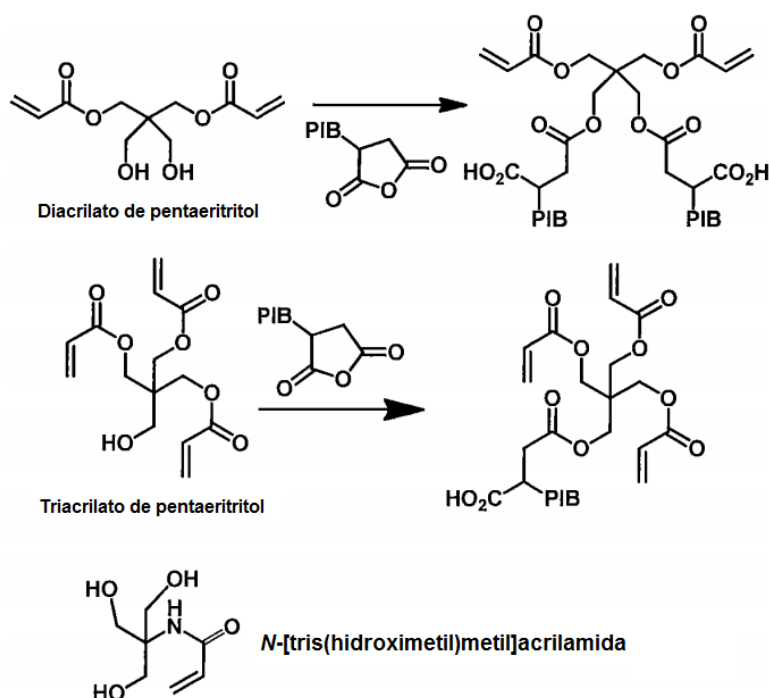
También podría realizarse un injerto controlado similar en un dihidroximonometacrilato como se muestra en la Figura 3. Usando este proceso, se sintetizó PIB acrilato 7 por injerto de PIBSA en monometacrilato de glicerol.

Figura 3: injerto controlado de PIBSA en monometacrilato de glicerol



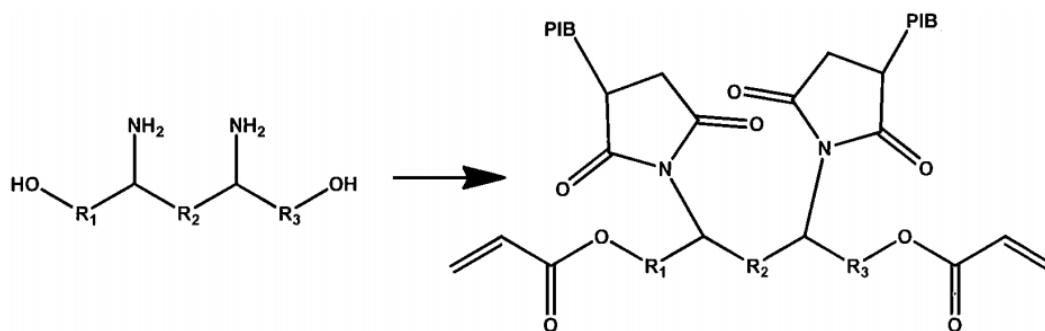
A diferencia de los PIB diacrilatos mostrados en las Figuras 1, 2 y 3, en los que varias unidades de poliisobutileno están conectadas a la cadena principal de acrilato en diferentes puntos a lo largo de la cadena, también podrían conectarse múltiples unidades de poliisobutileno a la cadena principal en un único punto. Algunos ejemplos incluyen los mostrados en la Figura 4, obtenibles por reacción de PIBSA con polihidroxiacrilatos disponibles comercialmente (Sigma-Aldrich) y materiales de partida de acrilamida.

Figura 4: síntesis de acrilatos/acrilamidas injertados con PIB conectados a la cadena principal en un único punto de la cadena principal



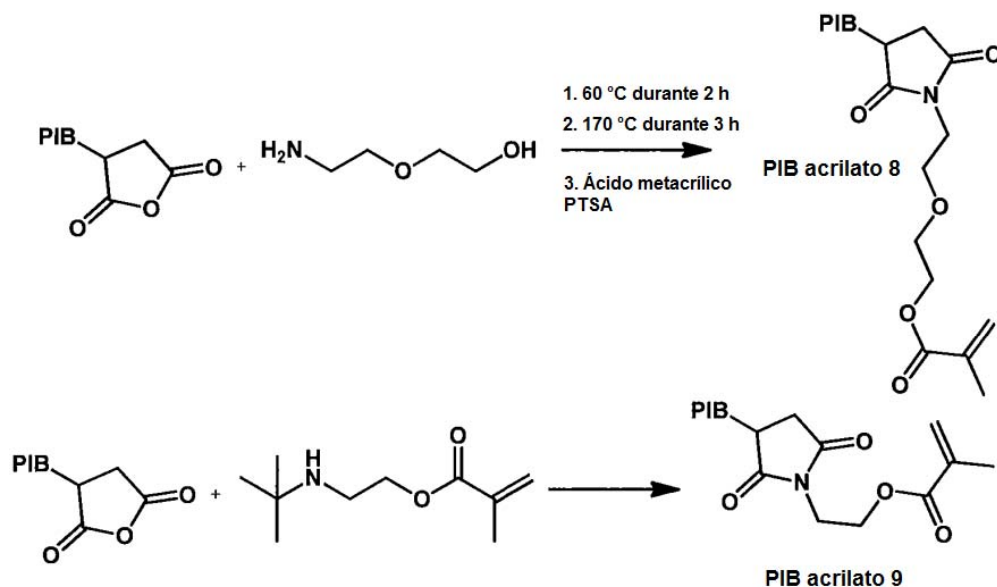
En todas las síntesis descritas anteriormente en las Figuras 1, 2, 3 y 4, se genera un grupo ácido carboxílico por grupo poliisobutileno durante el proceso de injerto. En algunas composiciones curables térmicamente y fotocurables, en particular composiciones que contienen epoxiacrilatos, no es deseable tener un grupo ácido carboxílico libre junto con la funcionalidad epoxi. Para tales composiciones curables, se desarrolló un proceso de injerto exento de ácido carboxílico partiendo de aminoalcoholes, como se muestra esquemáticamente en la Figura 5. Esto implica la imidación de un aminoalcohol con PIBSA para dar el imidoalcohol intermedio, que puede esterificarse con ácido acrílico para obtener el acrilato injertado con PIB.

Figura 5: PIB acrilatos a partir de aminoalcoholes



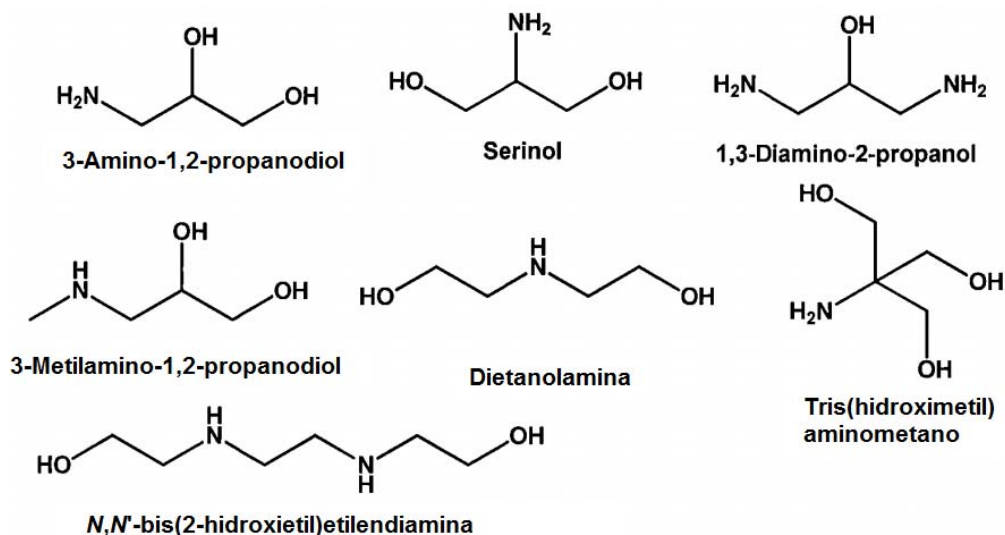
Con referencia a la Figura 6, se hizo reaccionar un aminoalcohol disponible comercialmente con PIBSA y posteriormente se imidó para dar el imidoalcohol intermedio. El imidoalcohol se esterificó con ácido metacrílico en condiciones de esterificación de Fischer para dar el PIB acrilato 8. Por el contrario, puede usarse un metacrilato que contiene amina, tal como metacrilato de *t*-butilaminoetilo, para la apertura de anillo del anhídrido de PIBSA, y la posterior ciclación produciría el PIB acrilato 9.

Figura 6: síntesis de metacrilatos injertados con PIB exentos de ácido carboxílico



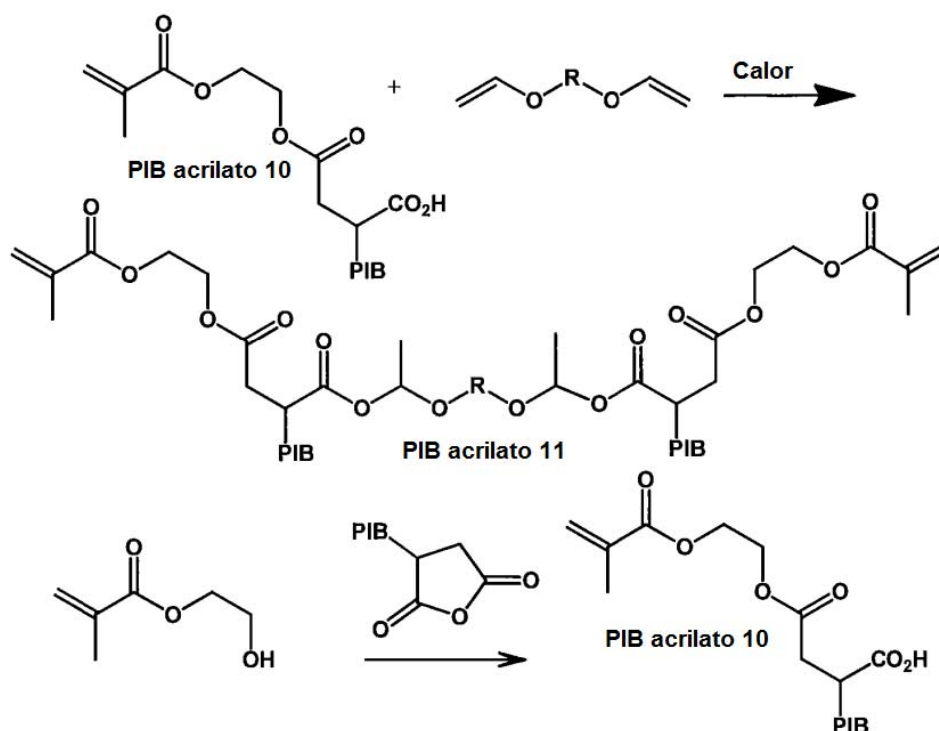
Algunos ejemplos de aminoalcoholes que pueden usarse en la secuencia de injerto y esterificación mencionada anteriormente se muestran en la Figura 7. Estos incluyen, pero no se limitan a, 3-amino-1,2-propanodiol, serinol, 1,3-diamino-2-propanol y tris(hidroximetil)aminometano, todos los cuales están disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich. Pueden usarse aminoalcoholes secundarios para proporcionar los correspondientes amidoacrilatos o amidometacrilatos. Algunos ejemplos de aminoalcoholes secundarios incluyen, pero no se limitan a, 3-metilamino-1,2-propanodiol, dietanolamina y *N,N*-bis(2-hidroxietil)etilendiamina, mostrados en la Figura 7.

Figura 7: ejemplos de aminoalcoholes que pueden usarse en el injerto y posterior esterificación con ácido acrílico o ácido metacrílico



Otro enfoque para obtener PIB acrilatos de arquitectura injertada se presenta esquemáticamente en la Figura 8. En este enfoque puede obtenerse PIB acrilato 10 por reacción de PIBSA con metacrilato de hidroxietilo, puede hacerse reaccionar con un vinil éter multifuncional para proporcionar PIB acrilato 11 por reacción de adición ácido carboxílico-vinil éter. El PIB acrilato 11 tiene una arquitectura injertada de PIB a lo largo de la cadena principal de diacrilato.

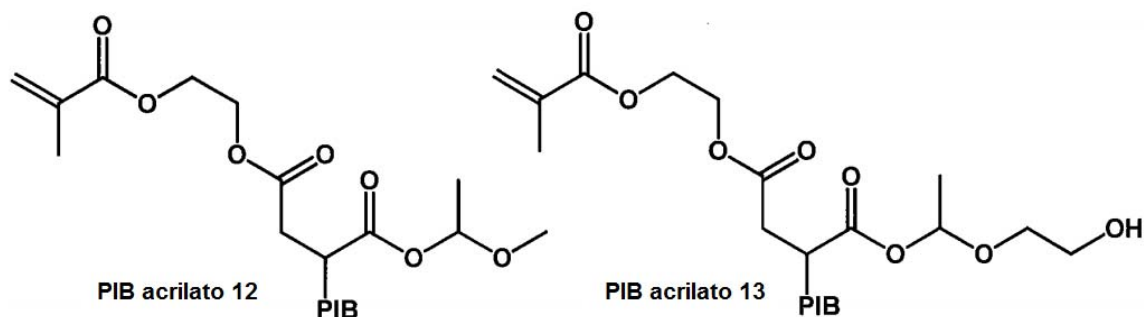
Figura 8: acrilatos injertados con PIB por reacción de adición ácido carboxílico-vinil éter.



Puede hacerse reaccionar PIB acrilato 10 con un vinil éter multifuncional para proporcionar un polímero PIB acrilato por reacción de adición ácido carboxílico-vinil éter. Este polímero PIB acrilato tiene una arquitectura injertada de PIB a lo largo de la cadena principal de diacrilato.

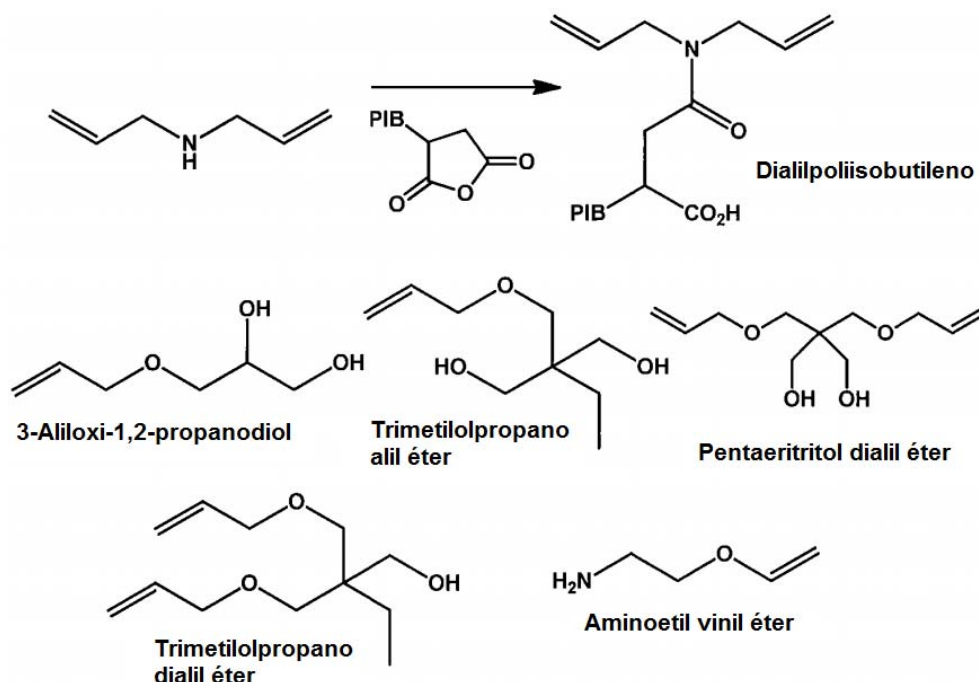
Se hicieron reaccionar PIB acrilato 10 y dos vinil éteres (etil vinil éter y 2-hidroxietil vinil éter) para obtener los PIB acrilatos 12 y 13 (Figura 9) por reacción de adición ácido carboxílico-vinil éter en condiciones térmicas y de microondas. Este método se extendió a otros vinil éteres, tales como 1,4-butanodiol divinil éter, vinil éter metacrilato de etilo, para obtener los correspondientes diacrilatos injertados con PIB. Algunos ejemplos adicionales de vinil éteres que podrían usarse en esta reacción incluyen, pero no se limitan a, vinil éteres que pertenecen a la serie VECTOMER, 1,4-ciclohexanodimetanol divinil éter, bis[4-(viniloxi)butil](4-metil-1,3-fenilén)biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil](metilendi-4,1-fenilén)biscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil]1,6-hexanodiolbiscarbamato, bis[4-(viniloxi)butil]isofalato, bis[4-(viniloxibutyl)succinato, bis[4-(viniloxi)butil]tereftalato, bis[4-(viniloximetil)ciclohexilmetil]glutarato, di(etilenglicol) divinil éter y tris[4-(viniloxi)butil]trimelitato.

Figura 9: PIB acrilatos 12 y 13 preparados por reacción de adición vinil éter-ácido carboxílico



Un enfoque para obtener alilamidas, alil éteres y vinil éteres injertados con poliisobutileno implica la reacción de materiales de partida sustituidos apropiadamente con PIBSA. Por ejemplo, el poliisobutileno injertado con dialilo mostrado en la Figura 10 se preparó por reacción de dialilamina disponible comercialmente (Sigma-Aldrich) con PIBSA. Otros ejemplos de sustratos de alilo que podrían usarse para injerto similar con PIBSA incluyen, pero no se limitan a, 3-aliloxi-1,2-propanodiol, trimetilolpropano alil éter, pentaeritrol dialil éter, trimetilolpropano dialil éter, aminoetil vinil éter, todos los cuales están disponibles comercialmente en Sigma-Aldrich.

Figura 10: injerto de PIBSA a monómeros sustituidos con alilo



Composiciones curables que comprenden polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos.

Los polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos desvelados pueden usarse como base de una composición curable térmicamente o fotocurable adecuada para uso como adhesivo o sellador.

De forma deseable, la composición incluye un componente inductor de curado que puede iniciar un mecanismo de curado por radicales libres del polímero. En una realización, el componente iniciador es un fotoiniciador. Los fotoiniciadores aumentan la rapidez del proceso de curado cuando la composición curable en su conjunto se expone a radiación electromagnética, tal como radiación actínica. La radiación actínica útil incluye luz ultravioleta, luz visible y combinaciones de las mismas. De forma deseable, la radiación actínica usada para curar el material formador de junta líquido tiene una longitud de onda de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 1.000 nm. Radiaciones UV útiles incluyen, pero no se limitan a, UVA (aproximadamente 320 nm a aproximadamente 410 nm), UVB (aproximadamente 290 nm a aproximadamente 320 nm), UVC (aproximadamente 220 nm a aproximadamente 290 nm) y combinaciones de las mismas. La luz visible útil incluye, pero no se limita a, luz azul, luz verde y combinaciones de las mismas. Tales luces visibles útiles tienen una longitud de onda de aproximadamente 450 nm a aproximadamente 550 nm.

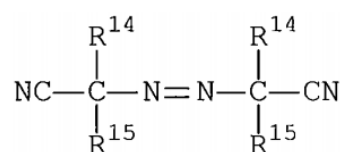
Algunos ejemplos de fotoiniciadores adecuados para uso en el presente documento incluyen, pero no se limitan a, fotoiniciadores disponibles comercialmente en Ciba Specialty Chemicals, con los nombres comerciales "IRGACURE" y "DAROCUR", específicamente "IRGACURE" 184 (1-hidroxyciclohexil fenil cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolinopropan-1-ona), 369 (2-bencil-2-*N,N*-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), 500 (combinación de 1-hidroxyciclohexil fenil cetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona), 1700 (combinación de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), y 819 [óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina] y "DAROCUR" 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propan-1-ona) y 4265 (combinación de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona); y los fotoiniciadores de luz visible [azul] dl-alcanforquinona e "IRGACURE" 784DC. Por supuesto, también pueden emplearse combinaciones de estos materiales en el presente documento.

Otros fotoiniciadores útiles en el presente documento incluyen piruvatos de alquilo, tales como piruvatos de metilo, etilo, propilo y butilo, y piruvatos de arilo, tales como fenilo, bencilo, y derivados sustituidos apropiadamente de los mismos. Los fotoiniciadores particularmente adecuados para uso en el presente documento incluyen fotoiniciadores ultravioleta, tales como 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (por ejemplo, "IRGACURE" 651), y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (por ejemplo, "DAROCUR" 1173), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina (por ejemplo, "IRGACURE" 819), y la combinación de fotoiniciadores ultravioleta/visible óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentil)fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, "IRGACURE" 1700), así como el fotoiniciador visible bis(η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-bis[2,6-difluoro-3-(1*H*-pirrol-1-il)fenil]titanio (por ejemplo, "IRGACURE" 784DC).

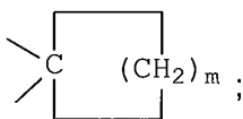
El componente inductor de curado radicalario también puede ser un iniciador de curado térmico (es decir, un ingrediente o una combinación de ingredientes que en condiciones de temperatura elevada deseadas, por ejemplo, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 150 °C (aproximadamente 194 °F a aproximadamente 302 °F) produce radicales libres). Algunos iniciadores adecuados pueden incluir materiales peroxi, por ejemplo, peróxidos, hidroperóxidos y perésteres, que en condiciones de temperatura elevada apropiadas se descomponen para formar radicales libres peroxi que son eficaces para la puesta en marcha de la polimerización de composiciones curables térmicamente. Los materiales peroxi pueden emplearse en el componente inductor de curado radicalario en concentraciones del orden de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 10 %, preferentemente de un 0,1 % a un 3 % en peso de composición.

Otra clase útil de iniciadores de curado térmico comprende compuestos de azonitrilo que producen radicales libres cuando se descomponen térmicamente. Se aplica calor a la composición curable y los radicales libres resultantes inician la polimerización de la composición curable.

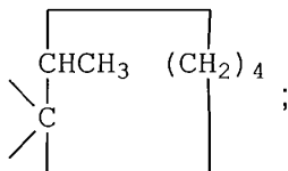
Por ejemplo, un azonitrilo puede ser un compuesto de fórmula:



donde cada R¹⁴ se selecciona independientemente entre un radical metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *iso*-butilo o *n*-pentilo, y cada R¹⁵ se selecciona independientemente entre un radical metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, ciclopropilo, carboxi-*n*-propilo, *iso*-butilo, ciclobutilo, *n*-pentilo, *neo*-pentilo, ciclopentilo, ciclohexilo, fenilo, bencilo, *p*-clorobencilo, o *p*-nitrobencilo o R¹⁴ y R¹⁵, tomados junto con el átomo de carbono al que están unidos, representan un radical de fórmula



donde m es un número entero de 3 a 9, o el radical, o



Los compuestos de las fórmulas anteriores se describen con mayor extensión en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 4.416.921, cuya divulgación se incorpora al presente documento por referencia.

Los iniciadores de azonitrilo de las fórmulas descritas anteriormente se encuentran fácilmente disponibles comercialmente, por ejemplo, los iniciadores disponibles comercialmente con el nombre comercial VAZO de E. I. DuPont de Nemours & Company, Inc., Wilmington, DE, incluyendo VAZO 52 (R¹⁴ es metilo, R¹⁵ es isobutilo), VAZO 64 (R¹⁴ es metilo, R¹⁵ es metilo), y VAZO 67 (R¹⁴ es metilo, R¹⁵ es etilo), identificándose la totalidad de tales constituyentes R¹⁴ y R¹⁵ con referencia a la fórmula general de azonitrilo descrita anteriormente. Un iniciador de azonitrilo deseable es 2,2'-azobis(*iso*-butironitrilo) o AIBN.

El azonitrilo puede emplearse en el componente inductor de curado en concentraciones del orden de aproximadamente 500 a aproximadamente 10.000 partes por millón (ppm) en peso de composición, deseablemente de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 5.000 ppm.

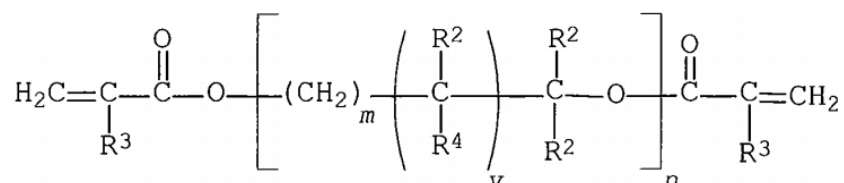
La composición curable puede comprender un componente correactivo curable. Una clase útil de componentes correactivos curables incluyen al menos un compuesto seleccionado entre un alcohol multifuncional, una poliamina, un politiol y combinaciones de los mismos. Otros componentes correactivos curables útiles incluyen los obtenidos haciendo reaccionar poliaminas que contienen grupos amino primario y secundario terminales o alcoholes polihídricos, por ejemplo, alcano, cicloalcano, alqueno y cicloalcanopolioles tales como glicerol, etilenglicol, bisfenol-A, 4,4'-dihidroxi-fenildimetilmetano-bisfenol-A sustituido, y similares. Algunos alcoholes útiles incluyen, sin limitación,

polietilenglicol éteres que tienen 3-7 unidades repetitivas de óxido de etileno y grupos hidroxilo terminales; poliéter alcoholes; poliéster alcoholes; así como alcoholes basados en polibutadieno. Un alcohol útil es 1,4-butanodiol. Algunos alcoholes útiles adicionales incluyen, sin limitación, aceite de ricino, glicerina, polietilenglicol, eterdiol, etilenglicol, polioles de caprolactona y combinaciones de los mismos.

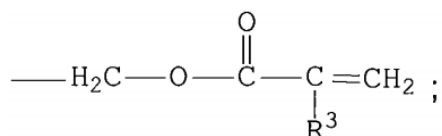
Otra clase útil de componentes correactivos curables son acrilatos, por ejemplo ésteres de (met)acrilato poli y monofuncionales. Los ésteres de (met)acrilato incluyen tanto ésteres acrílicos como ésteres metacrílicos. Algunos ésteres (met)acrílicos útiles tienen la estructura general $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COOR}^1$, donde R es H, CH_3 , C_2H_5 o halógeno, tal como Cl, y R^1 es mono o bicicloalquilo C_{1-16} , un radical heterocíclico de 3 a 8 miembros con un máximo de dos átomos de oxígeno en el heterociclo, H, alquilo, hidroxialquilo o aminoalquilo donde la parte alquilo es una cadena de átomos de carbono C_{1-8} lineal o ramificada.

Algunos monómeros de éster de (met)acrilato polimerizables monofuncionales a modo de ejemplo incluyen metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de metilo, metacrilato de tetrahydrofurfurilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de 2-aminopropilo, metacrilato de isobornilo y los correspondientes acrilatos. Algunos monómeros polifuncionales a modo de ejemplo incluyen dimetacrilato de polietilenglicol y dimetacrilato de dipropilenglicol.

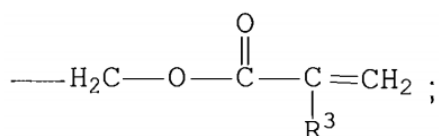
Algunos acrilatos útiles incluyen los que están incluidos en la estructura:



donde R^2 puede seleccionarse entre hidrógeno, alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono, hidroxialquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono o



R^3 puede seleccionarse entre hidrógeno, halógeno, y alquilo de 1 a aproximadamente 4 átomos de carbono y mono o bicicloalquilo C_{1-8} , un radical heterocíclico de 3 a 8 miembros con un máximo de 2 átomos de oxígeno en el anillo; R^4 puede seleccionarse entre hidrógeno, hidroxilo y



m es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, de 1 a aproximadamente 8 o mayor, por ejemplo de 1 a aproximadamente 4;

n es un número entero igual a al menos 1, por ejemplo, 1 a aproximadamente 20 o más; y v es 0 o 1.

Algunos acrilatos útiles son uretano acrilatos que incluyen los incluidos en la estructura general:



donde R^5 es H, CH_3 , C_2H_5 o halógeno, tal como Cl; R^6 es (i) un grupo hidroxialquilenilo o aminoalquilenilo C_{1-8} , (ii) un alquilamino C_{1-6} -alquilenilo C_{1-8} , un hidroxifenileno, aminofenileno, hidroxinaftaleno o aminonaftaleno opcionalmente sustituido con un grupo alquilo C_{1-3} , alquilamino C_{1-3} o dialquilamino C_{1-3} ; y R^7 es alquilenilo, alquilenilo o cicloalquilenilo C_{2-20} , arileno C_{6-40} , alcarileno, aralcarileno, alquiloalquilenilo o ariloalquilenilo opcionalmente sustituido con 1-4 átomos de halógeno o con 1-3 grupos amino o mono o dialquilamino C_{1-3} o alcoxi C_{1-3} . Otros uretano acrilatos útiles incluyen los incluidos en la estructura general:



donde R^5 , R^6 , y R^7 son como se han indicado anteriormente; R^8 es un resto no funcional de una poliamina o un alcohol polihídrico que tiene al menos n grupos amino o hidroxilo primarios o secundarios, respectivamente; X es O o NR^9 , donde R^9 es H o un grupo alquilo C_{1-7} ; y n es un número entero de 2 a 20.

5 Otros acrilatos útiles puede seleccionarse entre la clase de los ésteres de acrilato, metacrilato y glicidimetacrilato de bisfenol A. Es particularmente útil bisfenol A-dimetacrilato etoxilado ("EBIPMA").

10 Otros acrilatos útiles incluyen los que ejemplifican, pero no quedan restringidos a, los siguientes materiales: dimetacrilato de di, tri, y tetraetilenglicol, dimetacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de polietilenglicol, dimetacrilato de di(pentametilenglicol), diacrilato de tetraetilenglicol, di(cloroacrilato) de tetraetilenglicol, diacrilato de diglicerol, tetrametacrilato de diglicerol, dimetacrilato de tetrametileno, dimetacrilato de etileno, diacrilato de neopentilglicol y triacrilato de trimetilolpropano.

15 El componente correactivo de acrilato no necesita estar en estado puro, sino que puede comprender calidades comerciales en las que están incluidos inhibidores o estabilizadores, tales como fenoles polihídricos, quinonas y similares. Estos materiales funcionan como inhibidores de radicales libres para evitar la polimerización prematura del componente correactivo de acrilato. También está dentro del alcance de la presente divulgación obtener características modificadas de la composición curada por utilización de uno o más monómeros de los enumerados anteriormente o aditivos adicionales tales como monómeros insaturados, incluyendo hidrocarburos insaturados y ésteres insaturados.

20 La composición curable incluye de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 99 % en peso de composición de polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo. Preferentemente, la composición curable incluye de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 50 % de polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo en peso de composición.

25 La composición curable puede incluir opcionalmente de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 99 % en peso de composición de uno o más componentes correactivos. Preferentemente, la composición curable incluye de aproximadamente un 50 % a aproximadamente un 90 % de componente correactivo en peso de composición.

30 La composición curable puede incluir opcionalmente de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 10 % en peso de composición de uno o más componentes inductores de curado. Preferentemente, la composición curable puede incluir opcionalmente de aproximadamente un 0,1 % a aproximadamente un 3 % en peso de composición de uno o más componentes inductores de curado.

35 La composición curable puede incluir opcionalmente de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 90 % en peso, más habitualmente de un 10 % a un 30 % en peso de composición de carga, tal como sílice ahumada; de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 20 % en peso de composición de modificador de reología; de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 20 % en peso de composición de promotor de adhesión; de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 20 % en peso de composición de agente o pigmento fluorescente; de aproximadamente un 0 % a aproximadamente un 20 % en peso de composición de otros aditivos conocidos en la técnica de sellado, tales como antioxidantes, espesantes, plastificantes, pigmentos, colorantes, diluyentes y disolventes para producir características funcionales deseadas, siempre que no interfieran significativamente en la capacidad de la composición curable para polimerizarse y proporcionar un sello. En ciertos casos, la carga y el modificador de reología pueden ser iguales.

40 La composición puede incluir componentes (incluyendo resinas) o cargas que mejoren el índice de refracción del polímero curado. Algunos ejemplos incluyen acrilatos de metales de transición tales como acrilatos de circonio; compuestos que contienen azufre y compuestos que contienen grupos aromáticos. Estos componentes que mejoran el índice de refracción son ventajosos para el uso de la composición en ciertas aplicaciones, tales como encapsulación de paneles solares.

45 Los siguientes ejemplos se incluyen con fines ilustrativos, de modo que la divulgación pueda comprenderse con mayor facilidad, y no pretenden limitar en modo alguno el alcance de la divulgación, a menos que se indique específicamente de otro modo.

Síntesis de polímeros injertados con PIB funcionalizados reactivos.

60 Síntesis de PIB acrilato 1 (ejemplo de referencia)

65 En un matraz de 4 bocas de 2 l equipado con un agitador mecánico y condensador de reflujo se tomó una mezcla de PIBSA de peso molecular 2300 (952 g, 405 mmol), dimetacrilato de glicerol (92,5 g, 405 mmol), trietilamina (0,82 g, 8,1 mmol) y MeHQ (como se usa en el presente documento, MeHQ es metilhidroquinona) (2,09 g, 2000 ppm). Los contenidos se mezclaron lentamente usando un agitador mecánico. Una vez se consiguió suficiente mezcla de los ingredientes, la mezcla se calentó con agitación usando un baño de aceite a aproximadamente 110 °C durante

aproximadamente 3 horas (temperatura de la reacción aproximadamente 104-105 °C). La conversión se controló por desaparición IR de bandas de anhídrido.

Se aplicó el mismo procedimiento para la síntesis de PIB diacrilato usando PIBSA de peso molecular 1000.

Síntesis de PIB acrilato 2

En un matraz de 4 bocas de 2 l equipado con un agitador mecánico y condensador de reflujo se tomó una mezcla de PIBSA de peso molecular 950 (498 g, 488 mmol), bisfenol A-glicerolato diacrilato (118 g, 244 mmol), trietilamina (1,1 g, 10,87 mmol) y MeHQ (924 mg, 1500 ppm). Los contenidos se mezclaron lentamente usando un agitador mecánico. Una vez se consiguió suficiente mezcla de los ingredientes, la mezcla se calentó con agitación usando un baño de aceite a aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 4 h y a 110 °C durante aproximadamente 45 minutos (temperatura de la reacción aproximadamente 104-105 °C). La conversión se controló por desaparición IR de bandas de anhídrido.

Se usó el mismo procedimiento para la síntesis de PIB diacrilato basándose en PIBSA de Mw 1000. Se cree que también podría usarse PIBSA de Mw 2300 para esta síntesis.

Síntesis de PIB acrilato 3

En un matraz de 4 bocas de 2 l equipado con un agitador mecánico y condensador de reflujo se tomó una mezcla de PIBSA de peso molecular 950 (511 g, 500 mmol), 1,6-hexanodiolbis[oxi(2-hidroxi-3,1-propanodiol)]bisacrilato (94 g, 250 mmol), trietilamina (1,13 g, 11,12 mmol) y MeHQ (906 mg, 1500 ppm). Los contenidos se mezclaron lentamente usando un agitador mecánico. Una vez se consiguió suficiente mezcla de los ingredientes, la mezcla se calentó con agitación usando un baño de aceite a aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 4 h y a 110 °C durante aproximadamente 45 minutos (temperatura de la reacción aproximadamente 104-105 °C). La conversión se controló por desaparición IR de bandas de anhídrido.

Se usó el mismo procedimiento para la síntesis de PIB diacrilato basándose en PIBSA de Mw 1000. Se cree que también podría usarse PIBSA de Mw 2300 para esta síntesis.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 4 (ejemplo de referencia)

Se pesaron PIBSA de peso molecular 1000 (100,0 g), hidroxitolueno butilado (BHT, 0,27 g), y glicerol-1,3-diglicerolato diacrilato (34,84 g) en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador de acero inoxidable con palas en forma de banana, termómetro, condensador y baño de aceite. La mezcla se calentó a 110 °C durante 6-12 horas mientras se agitaba. La reacción se controló mediante la desaparición por FTIR del pico de anhídrido. Una vez desapareció el pico de anhídrido, el contenido del matraz se enfrió a temperatura ambiente y su peso molecular se analizó por GPC.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 5

Se pesaron PIBSA de peso molecular 1000 (100,0 g), butilhidroxitolueno (BHT) 0,23 g, y glicerol-1,3-diglicerolato diacrilato (17,42 g) en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador de acero inoxidable con palas en forma de banana, termómetro, condensador y baño de aceite. La mezcla se calentó a 110 °C durante 6-12 horas mientras se agitaba. La reacción se controló mediante la desaparición por FTIR del pico de anhídrido. Una vez desapareció el pico de anhídrido, el contenido del matraz se enfrió a temperatura ambiente y su peso molecular se analizó por GPC.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 6

Se pesaron PIBSA de peso molecular 1000 (100 g) hidroxitolueno butilado (BHT) 0,22 g, y glicerol-1,3-diglicerolato diacrilato (11,61 g) en un matraz de cuatro bocas de fondo redondo de 250 ml equipado con un agitador de acero inoxidable con palas en forma de banana, termómetro, condensador y baño de aceite. La mezcla se calentó a 110 °C durante 6-12 horas mientras se agitaba. La reacción se controló mediante la desaparición por FTIR del pico de anhídrido. Una vez desapareció el pico de anhídrido, el contenido del matraz se enfrió a temperatura ambiente y su peso molecular se analizó por GPC.

Procedimiento para la síntesis de dialilpoliisobutileno

En un matraz de 4 bocas de 500 ml equipado con un agitador mecánico se tomó PIBSA de peso molecular 2300 (237 g, 101 mmol) en ciclohexano (200 ml). La mezcla se agitó hasta que todo el PIBSA se disolvió en ciclohexano. Se añadió gota a gota dialilamina durante un período de aproximadamente 30 min. La mezcla resultante se agitó a TA durante 2 h. IR mostró la desaparición completa de las bandas IR del grupo anhídrido. El disolvente se evaporó usando un rotavapor y el disolvente residual se retiró en un montaje de destilación Kugelrohr. Esto dio el dialilpoliisobutileno.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 7

En un matraz de 4 bocas de 2 l equipado con un agitador mecánico, se tomó PIBSA de peso molecular 2300 (635 g, 270 mmol) y monometacrilato de glicerol (21,6 g, 135 mmol). La mezcla se agitó lentamente durante 15 minutos antes de añadir trietilamina (0,66 g, 65 mmol). Se añadió metilhidroquinona (325 mg, 500 ppm) y la mezcla se calentó a 110 °C durante 3 h. IR mostró la desaparición casi completa de las bandas de anhídrido. La mezcla se transfirió a un recipiente de vidrio y se dejó enfriar a TA.

Se usó el mismo procedimiento para preparar el correspondiente PIB acrilato 7 usando PIBSA de peso molecular 1000.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 8 (ejemplo de referencia)

En un matraz de 1 l de 4 bocas equipado con un agitador mecánico y un termómetro, se tomó PIBSA de peso molecular 2300 (424 g, 184 mmol). El matraz se calentó a aproximadamente 60 °C antes de añadir gota a gota 2-(2-aminoeto)etanol (19,38 g, 184 mmol) durante un período de aproximadamente 30 min. La mezcla se agitó a la misma temperatura durante aproximadamente 1 h, momento en el que IR mostró la aparición de una nueva banda de la amida a aproximadamente 1645 cm⁻¹. La temperatura del baño se aumentó a aproximadamente 170 °C. Cuando la temperatura de reacción alcanzó aproximadamente 140 °C, se burbujeó nitrógeno gaseoso a través de la mezcla para retirar el agua generada. El burbujeo se continuó durante aproximadamente 2 h a la misma temperatura. En este momento, IR mostró la desaparición del pico de amida y apareció un nuevo pico de la imida a aproximadamente 1780 cm⁻¹. La reacción se detuvo en este momento y el material se usó para la esterificación con ácido metacrílico.

En un matraz de 2 l de 4 bocas equipado con un agitador mecánico y montaje Dean-Stark, se tomó el imidoalcohol obtenido anteriormente (400 g, 163 mmol) en tolueno (600 ml). Se añadieron ácido metacrílico (70 g, 813 mmol), PTSA (3,1 g, 16,2 mmol) y MeHQ (0,68 g, 1000 ppm) y la mezcla se calentó a reflujo con destilación azeotrópica de agua durante 10 h. Después de enfriar a temperatura ambiente (TA), se añadió heptano (1 l) y la fase orgánica se lavó varias veces con solución ac. saturada de NaHCO₃ y solución salina saturada. Después de secar sobre MgSO₄ anhidro, el disolvente se evaporó en un rotavapor. Las últimas trazas de disolvente se retiraron en un montaje de destilación Kugelrohr. Esto dio el PIB acrilato 8 exento de ácido carboxílico en forma de un líquido marrón viscoso (380 g, 92 %).

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 10 (ejemplo de referencia)

En un matraz de 500 ml de 4 bocas equipado con un agitador mecánico y un termómetro, se tomó una mezcla de PIBSA de peso molecular 2300 (147 g, 62,6 mmol), HEMA (8,55 g, 65,7 mmol) en presencia de 200 ppm de MeHQ en ciclohexano (80 % de sólidos). La mezcla se calentó a 105 °C (temperatura de reacción 95-96 °C) durante aproximadamente 2 h en presencia de una cantidad catalítica de trietilamina (velocidad de agitación 250 rpm). La reacción se controló por IR, que indicó la casi desaparición de los picos de carbonilo de anhídrido. Se añadió una cantidad adicional de un 5 % de HEMA después de aproximadamente 1 h de tiempo de reacción y la reacción se agitó adicionalmente durante 1 h. IR no mostró cambio en la intensidad del carbonilo, de modo que la reacción se detuvo en este momento. El disolvente se retiró usando un rotavapor (1 h a 80 °C) y el disolvente residual se retiró con un montaje de destilación Kugelrohr (30 min a 65 °C). El PIB acrilato 10 se obtuvo con rendimiento cuantitativo. Sin embargo, cierta cantidad de material se perdió durante la transferencia a un recipiente.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 12 (ejemplo de referencia)

A un hervidor de resina de vidrio de 1 l equipado con agitador de cabecera, condensador de agua, control termostático y calor externo se añadieron PIB acrilato 10 (220 g), MEHQ (100 ppm) (0,022 g) y ciclohexano (100 ml). La mezcla se calentó a 30 °C, y a continuación se añadió etil vinil éter (11,6 g, 160,9 mmol). La mezcla completa se agitó durante una noche a 30 °C durante 18 h antes de concentrarse al vacío a 50 °C y ~1 Torr hasta que se consiguió peso constante. Rendimiento: 92 %.

Procedimiento para la síntesis de PIB acrilato 13 (ejemplo de referencia)

A un hervidor de resina de vidrio de 1 l equipado agitador de cabecera, condensador de agua, control termostático y calor externo se añadieron PIB acrilato 10 (220 g), MEHQ (100 ppm) (0,022 g) y ciclohexano (100 ml). La mezcla se calentó a 30 °C, y a continuación se añadió etilenglicol vinil éter (14,2 g, 160,9 mmol). La mezcla completa se agitó durante una noche a 30 °C durante 18 h antes de concentrarse al vacío a 50 °C y ~1 Torr hasta que se consiguió peso constante. Rendimiento: 84,3 %.

Preparación con microondas de PIB acrilato 12 (ejemplo de referencia)

En un tubo de reactor de microondas de vidrio de 35 ml equipado con agitador magnético se añadió PIB acrilato 10

(10,0 g) y ciclohexano (10,0 ml). La mezcla se precalentó a 50 °C, y a continuación se añadió vinil éter, tal como etil vinil éter (EVE) (5 g, 69,3 mmol). La mezcla completa se preagitó, se selló y a continuación se hizo reaccionar en un reactor de microondas a 132 °C durante 10 minutos. Los contenidos se filtraron a presión a través de un microfiltro de PTFE de 0,2 µm antes de concentrarse al vacío a 50 °C y ~1 Torr hasta que se consiguió peso constante.

5 Se prepararon otros PIB acrilatos haciendo reaccionar el PIB acrilato 10 del proceso anterior y etilenglicol vinil éter, 1,4-butanodiol divinil éter, y vinil éter (met)acrilato de etilo.

Composición fotocurable que comprende polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo (ejemplo de referencia)

10 A continuación se muestra una composición curable que comprende el PIB diacrilato I descrito anteriormente. La composición se preparó añadiendo los componentes individuales en el orden conveniente y mezclando para disolver los componentes y hacer la formulación homogénea.

Componente	% en peso
Oligómero de uretano diacrilato ¹	25
PIB diacrilato I	35
IBOA ²	25
Oligómero de monoacrilato aromático ³	15
Mezcla de fotoiniciador UV líquido ⁴ LTM	2
Total	102
1 CN9014 disponible en Sartomer USA, LLC. 2 Acrilato de isobornilo disponible en diversos proveedores. 3 CN131B disponible en Sartomer USA, LLC. 4 GENOCURE LTM disponible en Rahn USA Corp.	

15 La composición curable se sometió a ensayo y mostró las siguientes propiedades.

Parámetro	Resultado
Viscosidad (cono a placa; 15 s ⁻¹)	4,6-4,7 Pa.s
Pelado a 90° (PET-PET), PIB Monofuncional curado UVA 1 J/cm ²	4,0-4,5 N/cm (1,5 N/cm)
Mocon (g.mil/100 in ² .día)	12,0

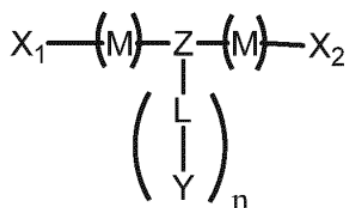
20 La permeación de vapor de agua se midió usando un instrumento Mocon disponible comercialmente. Los detalles están disponibles en <http://www.mocon.com/permeation.php>. La viscosidad se midió usando un reómetro ARES-M disponible comercialmente. La adhesión por pelado se midió usando un instrumento Instron 3300 y siguiendo la norma ASTM D3330/D3330M.

25 La composición tiene propiedades físicas, tales como viscosidad y flujo, que son adecuadas para aplicación como sellador. Los productos curados de la composición tienen propiedades ventajosas para uso como selladores de barrera, por ejemplo, en una aplicación de dispositivo de visualización electrónico.

REIVINDICACIONES

1. Un polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo que comprende: una cadena principal orgánica Z, incluyendo la cadena principal uno o más grupos alifáticos, uno o más grupos aromáticos, uno o más heteroátomos o cualquier combinación de los mismos, en donde la cadena principal Z no es poliisobutileno; al menos una funcionalidad reactiva terminal a la cadena principal; y al menos dos grupos poliisobutileno Y colgantes de la cadena principal orgánica Z, en donde el polímero está representado por una de las siguientes fórmulas:

i)



en donde la cadena principal orgánica Z tiene una estructura de cadena generalmente lineal que tiene de 1 a 50 átomos;

cada M se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a 20 átomos;

X₁ y X₂ son cada uno independientemente H o una funcionalidad reactiva seleccionada entre acrilato, metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y N-vinilamida, pero al menos uno de X₁ y X₂ debe ser una funcionalidad reactiva;

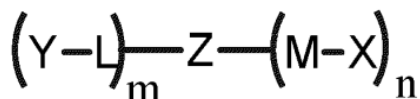
Y es un grupo poliisobutileno;

L conecta un grupo poliisobutileno a un átomo de la cadena principal orgánica Z o un átomo de la parte M y cada L se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a 30 átomos;

y

n es un número entero de 2-10;

ii)



en donde la cadena principal orgánica Z tiene una estructura de cadena generalmente lineal que tiene de 1 a 50 átomos;

cada M se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura orgánica que tiene de 1 a 20 átomos;

cada X es independientemente H o una funcionalidad reactiva seleccionada entre acrilato, metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y N-vinilamida pero al menos un X debe ser una funcionalidad reactiva;

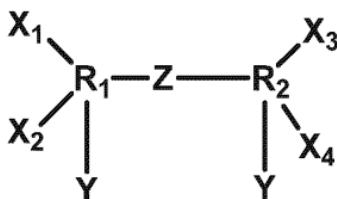
Y es un grupo poliisobutileno;

L conecta el grupo poliisobutileno Y a un átomo de la cadena principal orgánica Z y cada L se selecciona independientemente entre un enlace covalente o una estructura que tiene de 1 a 30 átomos;

m es un número entero de 2-10, y

n es un número entero de 1-10; o,

iii)



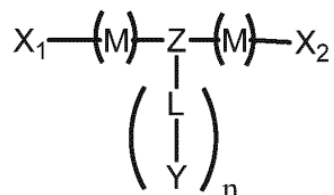
en donde la cadena principal orgánica Z tiene una estructura de cadena generalmente lineal de 1 a 50 átomos;

X₁, X₂, X₃ y X₄ son cada uno independientemente H o una funcionalidad reactiva seleccionada entre acrilato,

metacrilato, acrilamida, alilo, estirénico, vinil éter, maleimida y *N*-vinilamida, pero al menos uno de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 debe ser una funcionalidad reactiva; cada Y es un grupo poliisobutileno; y R_1 y R_2 son cada uno segmentos orgánicos seleccionados independientemente que tienen de 1 a 30 átomos.

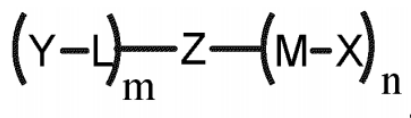
2. El polímero de la reivindicación 1, en donde dicho polímero es un líquido que fluirá por gravedad a temperatura ambiente (70 °F, 21 °C).

3. El polímero de la reivindicación 1, representado por la fórmula;



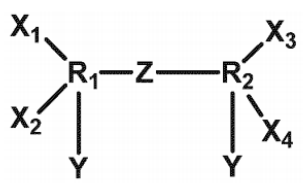
en donde X_1 y X_2 son cada uno una funcionalidad reactiva seleccionada independientemente entre acrilato o metacrilato.

4. El polímero de la reivindicación 1, representado por la fórmula;



en donde L se selecciona entre un enlace covalente, alquilo C_{1-5} , un heteroátomo, éster, tioéster, amida, imida, imida cíclica, cetona, carboxilo, uretano, carbonato, urea y combinaciones de los mismos.

5. El polímero de la reivindicación 1, representado por la fórmula;



en donde la totalidad de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 comprende una funcionalidad reactiva acrilato o funcionalidad reactiva metacrilato seleccionada independientemente.

6. El polímero de la reivindicación 5, en donde R_1 y R_2 son iguales.

7. Una composición curable que comprende el polímero de la reivindicación 1.

8. Productos de reacción curados de la composición curable de la reivindicación 7.

9. Un método para preparar el polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo de la reivindicación 1, que comprende:

proporcionar anhídrido poliisobutilenosuccínico;

proporcionar al menos un compuesto seleccionado entre un diacrilato, un monometacrilato, una acrilamida, un aminoalcohol, un monómero sustituido con alilo y un vinil éter;

opcionalmente, proporcionar uno o más de un disolvente, un ácido de Lewis y una base de Lewis; y

hacer reaccionar el anhídrido poliisobutilenosuccínico con el al menos un compuesto seleccionado entre un diacrilato, un monometacrilato, una acrilamida, un aminoalcohol y un monómero sustituido con alilo.

10. El método de 9, en donde el polímero injertado con PIB funcionalizado reactivo se hace reaccionar con un vinil éter.