

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 647 837**

51 Int. Cl.:

C08C 19/34 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)
C08F 299/00 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C09J 113/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2014 PCT/JP2014/081367**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **11.06.2015 WO15083608**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2014 E 14867981 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.11.2017 EP 3026065**

54 Título: **Caucho líquido modificado a base de dieno y procedimiento de producción para el mismo**

30 Prioridad:

04.12.2013 JP 2013251127
09.07.2014 JP 2014141212

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2017

73 Titular/es:

KURARAY CO., LTD. (100.0%)
1621 Sakazu
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP

72 Inventor/es:

MOTODA, SATOSHI y
HIRATA, KEI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 647 837 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

Caucho líquido modificado a base de dieno y procedimiento de producción para el mismo

La presente invención versa sobre un caucho líquido modificado a base de dieno que tiene un grupo acrilóico o un grupo metacrilóico y sobre un procedimiento de producción para el mismo.

5 Desde los puntos de vista del control de la emisión de disolventes orgánicos, la reducción del consumo de energía en el procedimiento de producción, etc., las composiciones resinosas curables que contienen acrilato o metacrilato han llegado a ser técnicas importantes en diversas aplicaciones, tales como adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, recubrimientos, tintas, materiales de sellado y materiales de encapsulación. Particularmente en el campo eléctrico/electrónico, la reducción de tamaño y el aligeramiento de peso de componentes eléctricos/electrónicos han avanzado con el desarrollo de la tecnología digital, y también para los adhesivos, los adhesivos sensibles a la presión, los recubrimientos, las tintas, los materiales de sellado y los materiales de encapsulación usados para los componentes, se ha requerido la mejora en rendimiento que acompaña la reducción en tamaño y el adelgazamiento de las películas.

10 Por ejemplo, un procedimiento de producción para componentes de precisión tales como componentes eléctricos/electrónicos incluye a veces una etapa de calentamiento de un componente hasta no menos de 200°C (por ejemplo, en la etapa de montaje de un componente eléctrico sobre un sustrato), y, en tal etapa, se requiere que no se produzcan grietas ni similares. Además, los usos de componentes eléctricos/electrónicos están acompañados por la generación de calor, y para relajar la tensión causada por la dilatación térmica de un sustrato por medio de una capa de sellamiento, una capa adhesiva o similar, se requiere que los anteriores materiales tengan no solo flexibilidad, sino también suficiente resistencia contra el historial térmico a largo plazo. Además, se requiere que los adhesivos y los recubrimientos de materiales ópticos tengan gran transparencia.

15 Como procedimiento para producir un producto curado que satisface tal resistencia, transparencia, etc., se conoce una técnica relativa a una composición resinosa curable en la que se ha compuesto metacrilato o acrilato con un polímero a base de dieno de bajo peso molecular que tiene un grupo metacrilóico o un grupo acrilóico (véase, por ejemplo, la documentación de patente 1 o la documentación de patente 2).

20 Tal composición resinosa curable es una composición resinosa curable que es excelente, porque se obtiene un producto curado que tiene una flexibilidad, una resistencia a la humedad, una impermeabilidad y una transparencia excelentes.

30 Sin embargo, a veces se ha requerido lo siguiente: el polímero a base de dieno también debería tener mayor compatibilidad con diversos monómeros susceptibles de estar contenidos en la composición resinosa curable, tal como un monómero de (met)acrilato, que tiene una polaridad relativamente alta; el polímero a base de dieno debería tener una trabajabilidad cuando es mezclado con un monómero de (met)acrilato; la composición debería tener una velocidad de curado satisfactoria cuando cura; y, además, un producto curado obtenido de la composición también debería tener propiedades mecánicas excelentes derivadas del caucho líquido modificado a base de dieno. Además, también se ha requerido a veces que el producto curado resultante tenga una adhesión excelente a diversos materiales.

Lista de referencias

Documentación de patentes

40 Documentación de patente 1: Publicación de patente japonesa en trámite nº 2003-192750

Documentación de patente 2: Publicación de patente japonesa en trámite nº 2009-029976

El documento EP 0 246 918 A da a conocer un prepolímero curable térmicamente o por radiación que comprende un (met)acrilato líquido maleado polimérico de hidrocarburos.

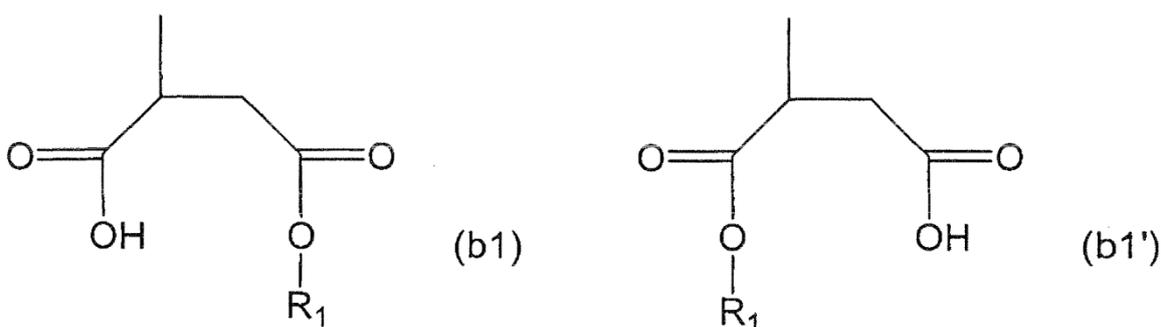
45 La presente invención se ha realizado teniendo en cuenta las circunstancias reales anteriormente mencionadas, y la presente invención proporciona un caucho líquido modificado a base de dieno que es altamente compatible con diversos monómeros, tales como monómeros polares que tienen una polaridad relativamente alta, específicamente, acrilato o metacrilato, que es capaz de proporcionar una composición resinosa curable que contiene el caucho líquido modificado a base de dieno, teniendo dicha composición una velocidad de curado satisfactoria durante el curado, y que es capaz de proporcionar la composición resinosa curable que forma un producto curado que tiene excelentes propiedades mecánicas derivadas del caucho líquido modificado a base de dieno, y la presente invención proporciona una composición resinosa curable que contiene el caucho líquido modificado a base de dieno. Además, la presente invención proporciona un caucho líquido modificado a base de dieno que es capaz de proporcionar una composición resinosa curable que contiene el caucho líquido modificado a base de dieno, formando dicha composición un producto curado que tiene una adhesión excelente a diversos materiales, y la presente invención proporciona una composición resinosa curable que contiene el caucho líquido modificado a base de dieno.

Los presentes inventores han estudiado con ahínco y, como resultado, han descubierto que un caucho específico líquido modificado a base de dieno no solo presenta alta compatibilidad con diversos monómeros, tales como un monómero de (met)acrilato que tiene una polaridad relativamente alta, sino que también tiene una excelente trabajabilidad cuando se mezcla con otros componentes, tales como un monómero de (met)acrilato, y tiene una velocidad de curado satisfactoria durante el curado, a partir de una composición resinosa curable que contiene el caucho líquido modificado a base de dieno, se obtiene un producto curado que tiene excelentes propiedades mecánicas derivado del caucho líquido modificado a base de dieno, y el producto curado tiene una excelente adhesión a diversos materiales. Así, los presentes inventores han completado la presente invención.

Es decir, la presente invención versa sobre los siguientes puntos [1] a [11].

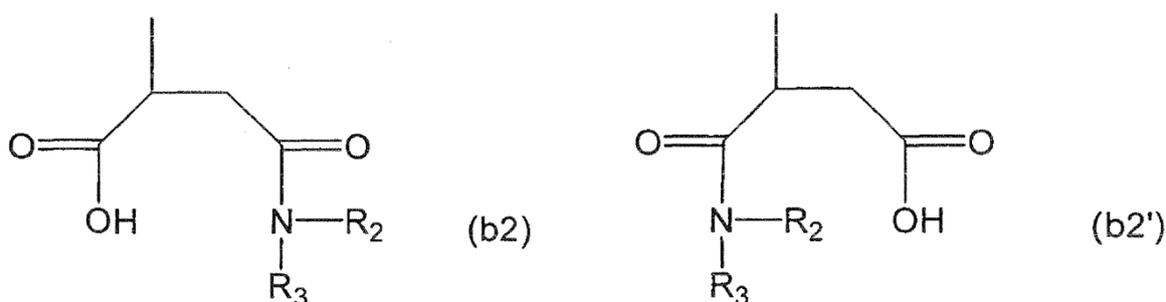
- [1] Un caucho líquido modificado (A) a base de dieno que tiene, en una molécula, un grupo modificado (a) que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico (con la condición de que el grupo modificado (b) no contenga ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo), en el que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) están cada uno en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, en el que el grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico representado por la siguiente fórmula (b1) o (b1') y una monoamida de ácido dicarboxílico representada por la siguiente fórmula (b2) o (b2').

[Quím. 1]



- en el que R₁ es un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido,

[Quím. 2]

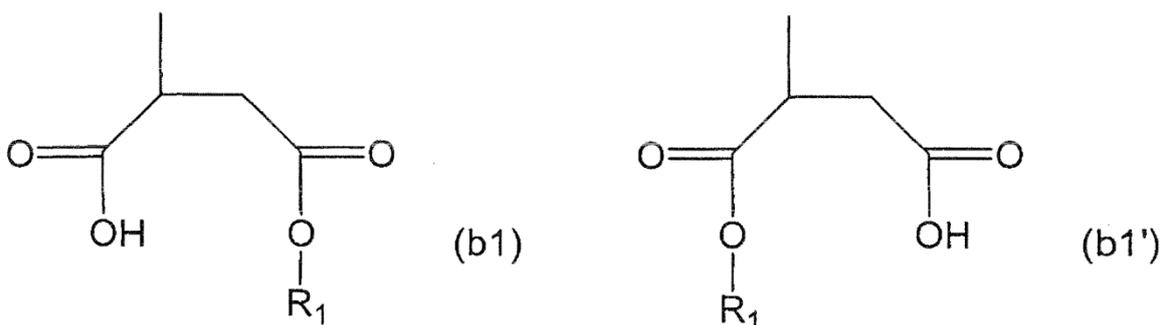


en el que R₂ y R₃ son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido.

- [2] El caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en [1], en el que el grupo modificado (b) es un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula -COO-C_nH_{2n+1} (siendo n un entero tal que 1 ≤ n ≤ 20) o un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula -COO-C_nH_{2n+1-m}X_m (siendo n un entero tal que 1 ≤ n ≤ 20, siendo m un número tal que 1 ≤ m ≤ 2n+1, y siendo X un sustituyente).

- [3] El caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en [1] o [2], en el que el grupo modificado (a) es un monoéster de ácido dicarboxílico que contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo.
- [4] El caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en [3], en el que el grupo modificado (a) es un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un grupo estérico derivado de (met)acrilato hidroxialquílico o (met)acrilamida hidroxialquílica.
- [5] El caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en un punto cualquiera de [1] a [4], que tiene una viscosidad en estado fundido de 0,1 a 3.000 Pa·s a 38°C.
- [6] El caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en un punto cualquiera de [1] a [5], que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.000 a 500.000.
- [7] Un procedimiento de producción del caucho líquido modificado (A) a base de dieno, según se afirma en un punto cualquiera de [1] a [6], que comprende:
- (1) una etapa que permite que un anhídrido dicarboxílico insaturado experimente la adición a un caucho líquido no modificado a base de dieno para producir un caucho líquido a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado, y
 - (2) una etapa de adición de un compuesto modificador (a') que contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo y al menos un compuesto modificador (b') seleccionado entre un alcohol y una amina y que no contiene ningún grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo en una proporción molar ((a') : (b')) de 0,05:0,95 a 0,95:0,05 al caucho líquido a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado para permitirles reaccionar entre sí.
- [8] Una composición resinosa curable que comprende un caucho líquido modificado (A) a base de dieno que tiene, en una molécula, un grupo modificado (a) que contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo y al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico (con la condición de que el grupo modificado (b) no contenga ningún grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo), estando cada uno de los pesos equivalentes de grupo funcional de dicho grupo modificado (a) y dicho grupo modificado (b) en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, y un iniciador (B) de polimerización por radicales,
- en el que el iniciador (B) de polimerización por radicales está contenido en una cantidad de 0,1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de la composición resinosa, y
- en el que el grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico representado por la siguiente fórmula (b1) o (b1') y una monoamida de ácido dicarboxílico representada por la siguiente fórmula (b2) o (b2'),

[Quím. 1]

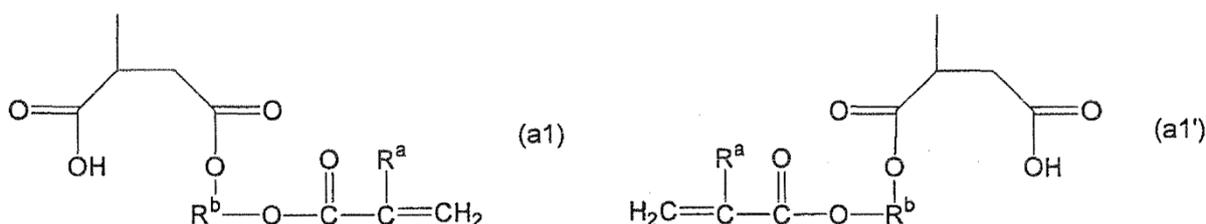


- en el que R₁ es un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo y puede ser sustituido,

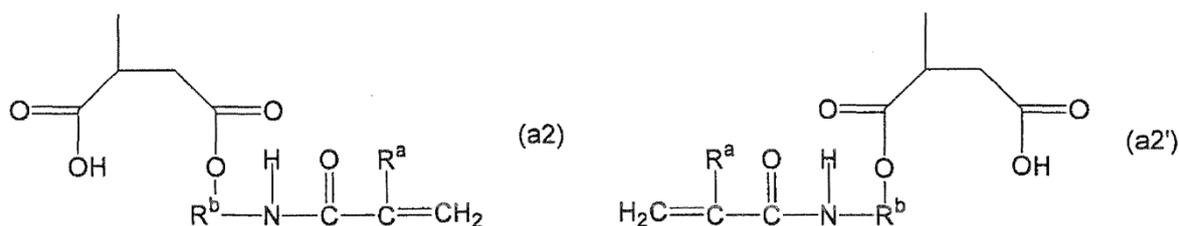
representando m el número de unidades de repetición de polialquilenglicol), en el que un átomo de hidrógeno o un átomo de carbono puede ser sustituido con otro grupo. El número de átomos de carbono del grupo alquileo está, preferentemente, entre 1 y 10, más preferentemente entre 1 y 5. n en el grupo polialquilenglicol está, preferentemente, entre 1 y 10, más preferentemente entre 1 y 5. m, preferentemente, está entre 1 y 5. Sobre todo, R^b es, preferentemente, un grupo alquileo de 1 a 5 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno o un grupo pentileno. El grupo alquileo y el grupo polialquilenglicol pueden tener, además, un sustituyente. Ejemplos de sustituyentes incluyen un grupo alcoxi, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo alquilitio, un átomo halógeno y un grupo (met)acrilóilico.

De los anteriores grupos modificados (a), los grupos modificados (a) particularmente preferidos son monoésteres de ácido dicarboxílico, cada uno de los cuales contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo y, de estos, es preferible un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un grupo estérico derivado de (met)acrilato hidroxialquílico o (met)acrilamida hidroxialquílica. Ejemplos de tales monoésteres de ácido dicarboxílico, cada uno de los cuales contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo, incluyen grupos modificados (a) que tienen estructuras representadas por las siguientes fórmulas (a1), (a1'), (a2) y (a2').

[Quím. 3]



[Quím. 4]



En las anteriores fórmulas (a1), (a1'), (a2) y (a2'), R^a es igual que R^a en las antedichas fórmulas (1) y (2), y los ejemplos específicos a la definición y las realizaciones preferentes de R^b son iguales que las de R^b en las antedichas fórmulas (1) y (2).

El peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) contenido en el caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención está en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, preferentemente de 1.000 a 30.000 g/eq, más preferentemente de 1.500 a 20.000 g/eq, aún más preferentemente de 1.500 a 15.000 g/eq. Dado que el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) que contiene, como parte de sí mismo, un grupo (met)acrilóilico en el caucho líquido modificado (A) a base de dieno está en el intervalo anterior, una composición resinosa curable que contenga este caucho líquido modificado (A) a base de dieno tiene una velocidad de curado satisfactoria y, después del curado, la composición presenta alta flexibilidad y buena adhesión a sustratos tales como vidrio y película óptica. En la presente memoria, el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) significa un peso molecular del caucho líquido modificado (A) a base de dieno basado en un grupo modificado (a). El peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) puede determinarse en función del grupo (met)acrilóilico contenido en el grupo modificado (a), y puede determinarse mediante el uso de diversos instrumentos analíticos para espectrofotometría infrarroja, espectroscopia por resonancia magnética nuclear, etc.

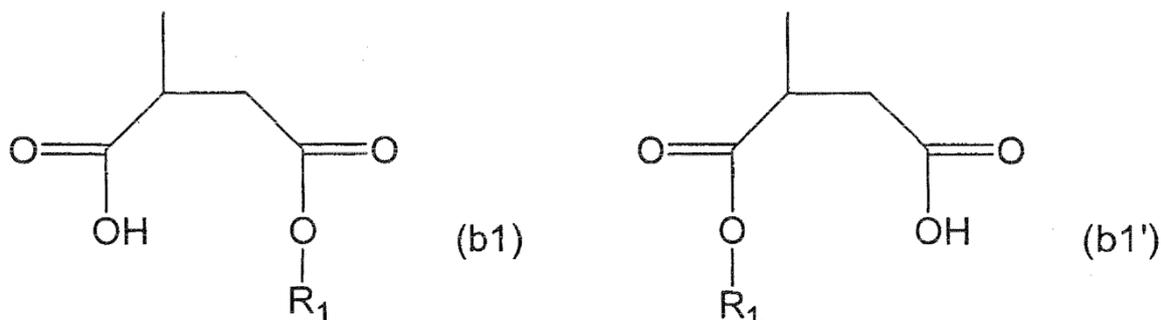
La posición en la que se introduce el grupo modificado (a) puede ser un extremo polimérico del caucho líquido modificado a base de dieno, o puede ser una cadena lateral de una cadena polimérica del mismo. Los anteriores grupos modificados (a) pueden estar contenidos por sí solos o pueden estar contenidos en combinación de dos o más tipos.

El grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico, y no contiene ningún grupo (met)acrilóilico como parte del grupo modificado (b).

Según la presente invención, el grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido

dicarboxílico representado por la siguiente fórmula (b1) o (b1') y una monoamida de ácido dicarboxílico representada por la siguiente fórmula (b2) o (b2').

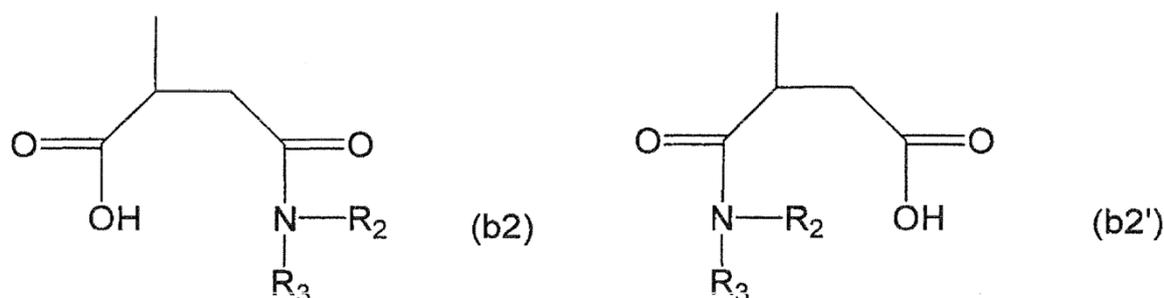
[Quím. 5]



En las anteriores fórmulas (b1) y (b1'), R_1 es un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido.

- 5 El anterior R_1 es, preferentemente, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo de cadena recta, ramificado o cíclico de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo o un grupo hexilo, aún más preferentemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, y mucho más preferentemente un grupo metilo.

[Quím. 6]



- 10 En las anteriores fórmulas (b2) y (b2'), R_2 y R_3 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido.

Cada uno de los anteriores R_2 y R_3 es, preferentemente, un grupo alquilo de 1 a 20 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo.

- 15 Cada uno de los anteriores R_1 , R_2 y R_3 puede ser sustituido, y ejemplos de sustituyentes incluyendo un grupo alcoxi, un grupo alcoxisililo, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo alquiltio y un átomo halógeno. El número de sustituyentes está, preferentemente, entre 1 y 5, más preferentemente entre 1 y 3.

- Como grupo modificado (b), es más preferible entre ellos un monoéster de ácido dicarboxílico, y es preferible en particular un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula $-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (siendo n un entero tal que $1 \leq n \leq 20$) o un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula $-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{X}_m$ (siendo n un entero tal que $1 \leq n \leq 20$, siendo m un número tal que $1 \leq m \leq 2n+1$, y siendo X un sustituyente). Ejemplos de los sustituyentes X incluyen el antedicho grupo alcoxi, un grupo alcoxisililo, un grupo carboxilo, un grupo hidroxilo, un grupo alquiltio y un átomo halógeno, siendo m preferentemente un entero entre 1 y 5, más preferentemente un entero entre 1 y 3. n es preferentemente un entero entre 1 y 6, más preferentemente un entero entre 1 y 4.
- 20
- 25

El peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) contenido en el caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención está en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, preferentemente de 1.000 a 30.000 g/eq, más preferentemente de 1.000 a 20.000 g/eq, aún más preferentemente de 1.200 a 10.000 g/eq, mucho más preferentemente de 1.200 a 5.500 g/eq. Dado que el peso equivalente de grupo funcional del al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico en el caucho líquido modificado (A) a base de dieno está en el intervalo anterior, se obtiene una composición resinosa curable, que tiene baja viscosidad y excelente trabajabilidad, presenta una permeabilidad a la humedad suficientemente baja después de curada, tiene una buena adhesión al vidrio, a la película óptica, etc., presenta una alta compatibilidad incluso cuando se mezcla con un monómero de (met)acrilato que tenga una polaridad relativamente alta y tiene gran transparencia. En la presente memoria, el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) significa un peso molecular del caucho líquido modificado (A) a base de dieno basado en un grupo modificado (b). El peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) puede determinarse mediante el uso de diversos instrumentos analíticos para espectrofotometría infrarroja, espectroscopia por resonancia magnética nuclear, etc., de forma similar que el grupo modificado (a).

La en la que se introduce el grupo modificado (b) puede ser un extremo polimérico del caucho líquido a base de dieno, o puede ser una cadena lateral de una cadena polimérica del mismo. Los anteriores grupos modificados (b) pueden estar contenidos por sí solos o pueden estar contenidos en combinación de dos o más tipos.

La viscosidad en estado fundido del caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención, medida a 38°C, es preferentemente de 0,1 a 3.000 Pa·s, más preferentemente de 0,8 a 2.000 Pa·s, aún más preferentemente de 10 a 1.000 Pa·s. Cuando la viscosidad en estado fundido del caucho líquido modificado (A) a base de dieno está en el intervalo anterior, el caucho líquido modificado (A) a base de dieno no solo tiene excelente trabajabilidad en la producción de una composición resinosa curable, sino que también puede estar mejorado en su compatibilidad con el monómero (C) descrito posteriormente, tal como un monómero de (met)acrilato, y tiende a poder reducirse el desparrame después del curado. En la presente invención, la viscosidad en estado fundido del caucho líquido modificado (A) a base de dieno es un valor determinado por el método descrito en los ejemplos funcionales descritos posteriormente.

El peso molecular promedio en número (Mn) del caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención está preferentemente entre 2.000 y 500.000, más preferentemente entre 3.000 y 200.000, aún más preferentemente entre 4.000 y 100.000, mucho más preferentemente entre 5.000 y 70.000. Cuando el Mn del caucho líquido modificado (A) a base de dieno está en el intervalo anterior, se obtiene una composición resinosa curable que tiene baja viscosidad y excelente trabajabilidad, tiene una velocidad de curado alta cuando es curada mediante rayos de energía activa y tiene gran flexibilidad después de curada. En la presente invención, el Mn del caucho líquido modificado (A) a base de dieno es un peso molecular promedio en número en términos de poliestireno estándar, medido mediante cromatografía de filtración por gel (GPC).

La distribución de peso molecular (Mw/Mn) del caucho líquido modificado (A) a base de dieno está, preferentemente, entre 1,0 y 8,0, más preferentemente entre 1,0 y 5,0, aún más preferentemente entre 1,0 y 3,0. Cuando Mw/Mn está en el intervalo anterior, el caucho líquido modificado (A) a base de dieno resultante tiene una dispersión de viscosidad pequeña y es más preferible.

La temperatura de transición vítrea (Tg) del caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención está preferentemente entre -100 y 10°C, más preferentemente entre -100 y 0°C, aún más preferentemente entre -100 y -5°C. Cuando Tg está en el intervalo anterior mejoran, por ejemplo, las propiedades de recubrimiento de la composición resinosa curable y la resistencia mecánica y la flexibilidad de la misma a baja temperatura después del curado. El contenido vinílico en el caucho líquido modificado (A) a base de dieno, preferentemente, no es más del 99% en masa, más preferentemente no más del 90% en masa.

45 **Procedimiento de producción de caucho líquido modificado (A) a base de dieno**

El caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención puede ser producido, por ejemplo, permitiendo que un anhídrido dicarboxílico insaturado experimente adición a un caucho líquido no modificado (A') a base de dieno para producir un caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado y permitiendo que un compuesto modificador (a') que contiene un grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo (a veces abreviado también en lo sucesivo "compuesto modificador (a'") y que al menos un compuesto modificador (b') seleccionado entre un alcohol y una amina y que no contiene ningún grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo (a veces abreviado también en lo sucesivo "compuesto modificador (b'") reaccionen con este caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado de tal manera que se obtengan los pesos equivalentes deseados de grupo funcional.

55 El caucho líquido no modificado (A') a base de dieno es, preferentemente, un polímero obtenido polimerizando monómeros que contienen un dieno conjugado a través del método posteriormente descrito o un polímero obtenido hidrogenando al menos parte de los enlaces insaturados contenidos en el polímero.

Ejemplos de dienos conjugados incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenilbutadieno, 1,3-pentadieno,

2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno. De estos, son preferibles el butadieno o el isopreno. Estos dienos conjugados pueden ser usados por sí solos, o pueden ser usados en combinación de dos o más tipos.

5 En los monómeros que contienen un dieno conjugado, pueden estar contenidos no solo los anteriores dienos conjugados, sino también otros monómeros copolimerizables tales como un compuesto vinílico aromático. Ejemplos de compuestos vinílicos aromáticos incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 2-etil-4-bencilestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-
10 vinilnaftaleno, vinilantraceno, N,N-dietil-4-aminoestireno, vinilpiridina, 4-metoxiestireno, monocloroestireno, dicloroestireno y divinilbenceno. De estos, son preferibles el estireno, el α -metilestireno y el 4-metilestireno.

15 En el caucho líquido no modificado (A') a base de dieno, la proporción entre las unidades de compuestos vinílicos aromáticos con respecto al total de unidades de dieno conjugado y las unidades de compuestos vinílicos aromáticos, preferentemente, no es más del 50% en masa, más preferentemente no más del 40% en masa, aún más preferentemente no más del 30% en masa, desde los puntos de vista de la compatibilidad con el monómero (C), descrito posteriormente, tal como un monómero de (met)acrilato, de la disminución en la viscosidad, de la gran flexibilidad después del curado, etc.

El caucho líquido no modificado (A') a base de dieno puede producirse, por ejemplo, mediante un procedimiento de polimerización en emulsión o un procedimiento de polimerización en solución.

20 Al procedimiento de polimerización en emulsión es aplicable un procedimiento de conocimiento público o un procedimiento equivalente al procedimiento de conocimiento público. Por ejemplo, los monómeros que contienen una cantidad dada de un dieno conjugado son emulsionadas y dispersadas en presencia de un emulsionante y luego sometidas a polimerización en emulsión usando un iniciador de polimerización por radicales.

25 Ejemplos de emulsionantes incluyen sales de ácidos grasos de cadena larga de 10 o más átomos de carbono y sales ácidas de colofonia. Ejemplos de sales de ácidos grasos de cadena larga incluyen sales de potasio o sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

Como dispersante suele usarse agua, y en el dispersante puede estar contenido un disolvente orgánico hidrosoluble tal como metanol o etanol dentro de límites no perjudiciales para la estabilidad en la polimerización.

30 Ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales incluyen persulfatos, tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

Para controlar el peso molecular del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno resultante, puede usarse un reactivo de transferencia de cadena. Ejemplos de reactivos de transferencia de cadena incluyen mercaptanos, tales como t-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano; tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, dímero de γ -terpineno y α -metilestireno.

35 Aunque la temperatura de la polimerización en emulsión puede estar apropiadamente determinada por el tipo del iniciador de polimerización por radicales usado, etc., suele estar en el intervalo de 0 a 100°C, preferentemente en el intervalo de 0 a 60°C. El modo de polimerización puede ser cualquiera de una polimerización continua y una polimerización por lotes.

40 La reacción de polimerización puede terminar añadiendo un terminador de polimerización. Ejemplos de terminadores de polimerización incluyen compuestos amínicos, tales como isopropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina e hidroxilamina, compuestos a base de quinona, tales como hidroquinona y benzoquinona y nitrito de sodio.

45 Después de la terminación de la reacción de polimerización, los monómeros que no han reaccionado son retirados del látex resultante cuando sea necesario, luego el caucho líquido (A') a base de dieno es solidificado usando una sal tal como cloruro sódico, cloruro cálcico o cloruro potásico como agente solidificante mientras se ajusta el pH del sistema de solidificación hasta un valor deseado añadiendo un ácido tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico cuando sea necesario y, después, se separa el disolvente de dispersión. Posteriormente, lavando con agua, se realizan la deshidratación y el secado, con lo que se obtiene un caucho líquido no modificado (A') a base de dieno. En la solidificación, si es necesario, el látex puede ser mezclado de antemano con un diluyente de aceite que tiene forma de dispersión emulsionada, obteniendo un caucho extendido por aceite como caucho líquido no modificado (A') a base de dieno.
50

55 Al procedimiento de polimerización en solución es aplicable un procedimiento de conocimiento público o un procedimiento equivalente al procedimiento de conocimiento público. Por ejemplo, los monómeros que contienen un dieno conjugado son polimerizados en un disolvente usando un catalizador Ziegler, un catalizador de metaloceno o un metal activo o un compuesto de metal activo susceptible de polimerización aniónica y, si es necesario, en presencia de un compuesto polar.

Ejemplos de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isoocetano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

5 Ejemplos de metales activos susceptibles de polimerización aniónica incluyen metales alcalinos, tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales de tierras raras lantanoides tales como lantano y neodimio.

De los metales activos susceptibles de polimerización aniónica, son preferibles los metales alcalinos y metales alcalinotérreos, y los metales alcalinos son más preferibles.

10 El compuesto de metal activo susceptible de polimerización aniónica es, preferentemente, un compuesto orgánico de metales alcalinos. Ejemplos de compuestos orgánicos de metales alcalinos incluyen compuestos de organomonolitio tales como metillitio, etillitio, n-butillitio, sec-butillitio, t-butillitio, hexillitio, fenillitio y estilbenolitio; compuestos polifuncionales de organolitio tales como dilitionmetano, dilitionaftaleno, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; naftaleno sódico y naftaleno potásico. De estos compuestos orgánicos de metales alcalinos, son preferibles los compuestos de organolitio, y son más preferibles los compuestos de organomonolitio.

15 Aunque la cantidad del compuesto orgánico de metal alcalino usada puede ser determinada apropiadamente según la viscosidad en estado fundido, el peso molecular, etc. del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno y del caucho líquido modificado (A) a base de dieno, el compuesto orgánico de metal alcalino suele ser empleado en una cantidad de 0,01 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros que contienen un dieno conjugado.

20 Se deja que el compuesto orgánico de metal alcalino reaccione con una amina secundaria tal como dibutilamina, dihexilamina o dibencilamina, y también se puede usar la amida orgánica de metal alcalino resultante.

25 El compuesto polar suele ser usado para controlar una microestructura del sitio de un dieno conjugado sin inactivar la reacción en la polimerización aniónica. Ejemplos de compuestos polares incluyen compuestos de éter tales como éter dibutílico, tetrahydrofurano y éter dietílico de etilenglicol; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina y trimetilamina; alcóxidos de metales alcalinos y compuestos de fosfina. El compuesto polar suele usarse en una cantidad de 0,01 a 1000 moles con base en el compuesto orgánico de metal alcalino.

30 La temperatura de la polimerización en solución suele estar en el intervalo de -80 a 150°C, preferentemente en el intervalo de 0 a 100°C, más preferentemente en el intervalo de 10 a 90°C. El modo de polimerización puede ser cualquiera entre la polimerización por lotos y la polimerización continua.

35 La reacción de polimerización puede terminar añadiendo un terminador de polimerización. Ejemplos de terminadores de polimerización incluyen alcoholes tales como metanol e isopropanol. La solución resultante de la reacción de polimerización es vertida en un disolvente débil tal como metanol para precipitar el caucho líquido no modificado (A') a base de dieno, o la solución de la reacción de polimerización es lavada con agua, separada y luego secada, con lo que el caucho líquido no modificado (A') a base de dieno puede ser aislado.

Como procedimiento de producción del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno, el procedimiento de polimerización en solución es preferible entre los procedimientos anteriores.

40 Según se ha descrito anteriormente, después de la polimerización, parte de los enlaces insaturados contenidos en el caucho líquido a base de dieno puede haberse hidrogenado hasta tal punto que sea posible la adición de una cantidad deseada de un anhídrido dicarboxílico insaturado.

Al permitir que un anhídrido dicarboxílico insaturado experimente adición al caucho líquido no modificado (A') a base de dieno producido según lo anterior, se produce un caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado.

45 Ejemplos de anhídridos dicarboxílicos insaturados incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. De estos, es preferible el anhídrido maleico desde el punto de vista económico.

El método para permitir que el anhídrido dicarboxílico insaturado experimente adición al caucho líquido no modificado (A') a base de dieno no está restringido específicamente y puede adoptarse, por ejemplo, un método que comprenda añadir el anhídrido dicarboxílico insaturado y, si es necesario, un catalizador de radicales al caucho líquido a base de dieno y calentarlos en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.

50 Ejemplos de los disolventes orgánicos usados en el método anterior incluyen disolventes de hidrocarburos y disolventes de hidrocarburos halogenados. De estos disolventes orgánicos, son preferibles los disolventes de hidrocarburos, tales como n-butano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno.

Ejemplos de los catalizadores de radicales usados en el método anterior incluyen peroxidicarbonato di-s-butílico, peroxipivalato t-amílico, peroxi-2-etilhexanoato t-amílico y azobisisobutironitrilo. De estos, es preferible el

azobisisobutironitrilo.

5 La cantidad del anhídrido dicarboxílico insaturado tiene que ser determinada únicamente de tal manera que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) estén cada uno en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, y la cantidad del mismo está, preferentemente, en el intervalo de 0,5 a 40 partes en masa, más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 30 partes en masa, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno. La cantidad del anhídrido dicarboxílico insaturado a la que se permite que experimente adición al caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado está, preferentemente, en el intervalo de 0,5 a 40 partes en masa, más preferentemente en el intervalo de 0,7 a 30 partes en masa, aún más preferentemente en el intervalo de 1,0 a 20 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno.

La temperatura para permitir que el anhídrido dicarboxílico insaturado experimente adición al caucho líquido no modificado (A') a base de dieno por el anterior método está, preferentemente en el intervalo de 100 a 250°C, más preferentemente en el intervalo de 140 a 200°C. El tiempo de reacción es, preferentemente, de 4 a 50 horas.

15 Con el fin de inhibir la disminución del peso molecular, la descoloración y la gelificación causados por el deterioro en la reacción de modificación, puede añadirse, cuando se necesite, un agente antienviejimiento apropiado durante la adición del anhídrido dicarboxílico insaturado al caucho líquido no modificado (A') a base de dieno o durante el almacenamiento del polímero modificado.

20 Ejemplos de agentes antienviejimiento incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), 2,2'-metilbis(4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilidobis(3-metil-6-t-butilfenol) (AO-40), 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecano (AO-80), 2,4-bis[(octiltio)metil]-6-metilfenol (Irganox 1520L), 2,4-bis[(dodeciltio)metil]-6-metilfenol (Irganox 1726), acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo (Sumilizer GS), acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo (Sumilizer GM), 6-t-butil-4-[3-(2,4,8,10-tetra-t-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfepin-6-iloxi)propil]-2-metilfenol (Sumilizer GP), tris(2,4-di-t-butilfenil)fosfito (Irgafos 168), dioctadecil 3,3'-ditiobispropionato, hidroquinona, p-metoxifenol, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (Nocrac 6C), bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato (LA-77Y), N,N-dioctadecilhidroxilamina (Irgastab FS 042), bis(4-t-octilfenil)amina (Irganox 5057), hidroquinona y p-metoxifenol. Estos agentes antienviejimiento pueden ser usados por sí solos o pueden ser usados en combinación de dos o más tipos.

30 La cantidad del agente antienviejimiento añadido está preferentemente entre 0,01 y 10 partes en masa, más preferentemente entre 0,1 y 3 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno o del caucho líquido modificado (A) a base de dieno.

35 Con el caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado así obtenido, se permite que reaccionen un compuesto modificador (a') y un compuesto modificador (b') de tal manera que se obtengan los pesos equivalentes deseados de grupo funcional. Mediante la reacción del compuesto modificador (a') y del compuesto modificador (b') con grupos anhídrido dicarboxílico insaturado del caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado, puede obtenerse el caucho líquido modificado (A) a base de dieno que tiene el grupo modificado (a) y el grupo modificado (b) según la presente invención.

40 Como compuesto modificador (a') al que se permite reaccionar con el caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado, es más preferible un compuesto que tenga un grupo (met)acrilóico y un grupo hidroxilo, y es más preferible el (met)acrilato hidroxialquílico o la (met)acrilamida hidroxialquílica. Particularmente desde el punto de vista de la velocidad de curado es preferible el metacrilato hidroxialquílico o la metacrilamida hidroxialquílica, y desde el punto de vista de la flexibilidad después del curado es preferible el acrilato hidroxialquílico o la acrilamida hidroxialquílica.

45 Ejemplos de (met)acrilatos hidroxialquílicos incluyen (met)acrilato 2-hidroxietílico, (met)acrilato 2-hidroxipropílico, (met)acrilato 2-hidroxibutílico, metacrilato 2-hidroxi-3-acrilóiloxipropílico, dimetacrilato de glicerol y triacrilato de pentaeritrol. De estos, es preferible el (met)acrilato 2-hidroxietílico.

Ejemplos de (met)acrilamidas hidroxialquílicas incluyen (met)acrilamida 2-hidroxietílica, (met)acrilamida 2-hidroxipropílica y (met)acrilamida 2-hidroxibutílica. De estas, es preferible la (met)acrilamida 2-hidroxietílica.

50 El compuesto modificador (b') al que se permite reaccionar con el caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado no está restringido específicamente, siempre y cuando no contenga ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo. Sin embargo, desde los puntos de vista de la facilidad de reacción de modificación, etc., son preferibles los alcoholes de 1 a 20 átomos de carbono y las aminas de 1 a 20 átomos de carbono, más preferibles los alcoholes saturados de 1 a 20 átomos de carbono, y son aún más preferibles el metanol, el etanol, el propanol, el butanol, el 3-metilbutanol y el 3-metil-1,3-butanodiol.

55 La temperatura de reacción de la reacción anterior está, preferentemente, en el intervalo de 25 a 150°C, más preferentemente en el intervalo de 50 a 100°C. El tiempo de reacción solo tiene que ser determinado de forma

apropiada en tal intervalo que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) lleguen a ser cada uno un valor deseado, pero suele estar entre 1 y 24 horas.

5 En el caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención, es preciso que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) estén cada uno en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq. Un método para regular los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) a los intervalos deseados es, por ejemplo, un método que comprende controlar las cantidades del compuesto modificador (a') y del compuesto modificador (b') añadidas al caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado y permitirles reaccionar con el caucho líquido a base de dieno. La proporción molar (a'):(b') entre la cantidad del compuesto modificador (a') y la cantidad del compuesto modificador (b') añadidas está, preferentemente, en el intervalo de 0,05:0,95 a 0,95:0,05, más preferentemente en el intervalo de 0,1:0,9 a 0,9:0,1, aún más preferentemente en el intervalo de 0,1:0,9 a 0,8:0,2, preferentemente en particular en el intervalo de 0,1:0,9 a 0,7:0,3. Si las cantidades del compuesto modificador (a') y del compuesto modificador (b') añadidas están fuera de estos intervalos, en algunos casos no se obtiene el caucho líquido modificado (A) a base de dieno en el que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) están cada uno en el antedicho intervalo.

Desde el punto de vista económico, la cantidad total del compuesto modificador (a') y del compuesto modificador (b') añadida está, preferentemente, entre 0,5 y 1,5 equivalentes molares, más preferentemente entre 0,7 y 1,2 equivalentes molares, con respecto a los grupos de anhídrido dicarboxílico insaturado que posee el caucho líquido (A'') a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado.

20 En la reacción anterior, el compuesto modificador (a') y el compuesto modificador (b') pueden ser añadidos al mismo tiempo, o cualquiera de ellos es añadido primero, pero, desde el punto de vista de la reactividad, es preferible añadir el compuesto modificador (a') y el compuesto modificador (b') al mismo tiempo.

Iniciador (B) de polimerización por radicales

25 El caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención puede ser usado como una composición resinosa curable añadiendo al mismo un iniciador (B) de polimerización por radicales. El iniciador (B) de polimerización por radicales empleable en la composición resinosa curable de la presente invención es, por ejemplo, un iniciador de fotopolimerización por radicales que se descompone mediante rayos de energía activa, tales como rayos ultravioleta para generar un iniciador de polimerización por radicales con descomposición de tipo por radicales o térmica que se descompone por calentamiento para generar un radical.

30 Ejemplos de iniciadores de fotopolimerización por radicales incluyen cetonas, tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, 2-metil[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)bencil]fenil]-2-metilpropan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona, 2-(dimetilamino)-2-[[4-metilfenil]metil]-1-[4-[morfolinil]fenil]-1-butanona, alcanforquinona, benzofenona, éter benzoinmetílico y éter benzoinetílico; óxidos de acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina; titanocenos tales como bi(η_5 -2,4-ciclopentadien-1-il)bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil)titanio; ésteres de oxima tales como 1,2-octanodiona-1-[4-(feniltio)-2-(O-benzoiloxima)] y etanona-1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima); y ésteres de ácido oxifenilacético tales como éster 2-[2-oxo-2-fenilacetoxietoxi]etílico de ácido oxifenilacético y éster 2-(2-hidroxietoxi)etílico de ácido oxifenilacético. De estos, son preferibles las cetonas, tales como la 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y la 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, y los óxidos de acilfosfina, tales como el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

45 Ejemplos de iniciadores de polimerización por radicales de tipo de descomposición térmica incluyen peróxidos tales como 1,1,3,3-tetrametilbutil peroxi-2-etilhexanoato, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclododecano, di-t-butil peroxiisofalato, t-butil peroxibenzoato, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino e hidroperóxido de cumeno.

50 En la composición resinosa curable de la presente invención, el contenido del iniciador (B) de polimerización por radicales está, preferentemente, entre 0,1 y 20 partes en masa, más preferentemente entre 0,5 y 15 partes en masa, aún más preferentemente entre 1,0 y 10 partes en masa, mucho más preferentemente entre 1,5 y 6 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de la cantidad total de la composición resinosa. Cuando el contenido del iniciador (B) de polimerización por radicales se encuentra en el intervalo anterior, la velocidad de curado y las propiedades mecánicas después del curado tienden a mejorar más.

Monómero (C) polimerizable por radicales que tiene doble enlace entre átomos de carbono

55 La composición resinosa curable de la presente invención puede contener, además, un monómero (C) polimerizable por radicales que tiene un doble enlace entre átomos de carbono. El monómero (C) polimerizable por radicales que tiene un doble enlace entre átomos de carbono (a veces también denominado en lo sucesivo "monómero (C)") significa un monómero capaz de experimentar polimerización debido a un radical generado aplicando rayos de

energía activa o calor al antedicho iniciador (B) de polimerización por radicales. Ejemplos de monómeros (C) incluyen compuestos vinílicos monosustituídos, tales como estireno, acrilato, acrilamida, acrilonitrilo, acetato de vinilo y cloruro de vinilo; compuestos vinílicos 1,1-disustituídos, tales como α -metilestireno, metacrilato y metacrilamida; cicloolefinas, tales como acenaftileno y maleimida N-sustituída; y compuestos de dienos conjugados, tales como butadieno e isopreno. De estos, es preferible el (met)acrilato, y pueden usarse (met)acrilato monofuncional, (met)acrilato bifuncional, (met)acrilato polivalente de funcionalidad triple o mayor o similares.

Ejemplos de (met)acrilatos monofuncionales incluyen mono(met)acrilatos de alquilo, tales como (met)acrilato metílico, (met)acrilato etílico, (met)acrilato propílico, (met)acrilato butílico, (met)acrilato 2-etilhexílico, (met)acrilato isodecílico, (met)acrilato isooctílico, (met)acrilato laurílico, (met)acrilato estearílico y (met)acrilato isoestearílico; mono(met)acrilatos alicíclicos, tales como (met)acrilato ciclohexílico, (met)acrilato dicitropentanílico y (met)acrilato isobornílico; mono(met)acrilatos que contienen un grupo dicitropentenílico, tales como (met)acrilato dicitropentenílico y (met)acrilato dicitropenteniloxietílico; (met)acrilatos de arilo, tales como acrilato fenílico y acrilato bencílico; (met)acrilatos que contienen un grupo fenoxi, tales como (met)acrilato fenoxihidropropílico, (met)acrilato fenoxietílico, (met)acrilato de fenoxietilenglicol y (met)acrilato de fenoxipolietilenglicol; mono(met)acrilatos de alcoxilalquilo, tales como etoxi(met)acrilato butílico y (met)acrilato butilético; (met)acrilatos que contienen un grupo hidroxilo, tales como (met)acrilato 2-hidroxietílico, (met)acrilato 2-hidropropílico, (met)acrilato 2-hidroxibutílico y (met)acrilato butoxihidropropílico; (met)acrilatos que contienen un grupo amino, tales como (met)acrilato N,N-dietilaminoético y (met)acrilato N,N-dimetilaminoético; (met)acrilatos que contienen un grupo epoxi, tales como (met)acrilato glicídico; mono(met)acrilatos de alcoxidialquilenglicol, tales como (met)acrilato de metoxidietilenglicol y (met)acrilato de metoxidipropilenglicol; (met)acrilatos que contienen un grupo de flúor, tales como (met)acrilato tetrafluoropropílico y (met)acrilato heptadecafluorodecílico; (met)acrilato de nonilfenoxipolietilenglicol, (met)acrilato de nonilfenoxipolipropilenglicol y (met)acrilato de morfina.

Ejemplos de (met)acrilatos bifuncionales incluyen di(met)acrilatos de alquilenglicol, tales como di(met)acrilato de 1,4-butenodiol, diacrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol; di(met)acrilatos de polialquilenglicol, tales como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol; di(met)acrilatos que tienen un esqueleto de diol que contiene un grupo estérico, tales como di(met)acrilato de neopentilglicol-hidroxi-pivalato; di(met)acrilatos alicíclicos, tales como di(met)acrilato dicitropentanílico, di(met)acrilato de triciclodecano-dimetanol y di(met)acrilato etoxilado hidrogenado de bisfenol A; di(met)acrilato hidroxipropílico, bis((met)acrilato hidroxipropílico) de dietilenglicol, y bis((met)acrilato hidroxipropílico) propoxilado de bisfenol A.

Ejemplos de (met)acrilatos polifuncionales de funcionalidad triple o mayor incluyen (met)acrilatos polivalentes de tipo trimetilolpropano, tales como tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano y tri(met)acrilato hidroxipropilado de trimetilolpropano; (met)acrilatos polivalentes de tipo pentaeritritol, tales como tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y tri(met)acrilato de monohidroxipentaeritritol; y (met)acrilatos polivalentes de tipo isocianurato, tales como tris((met)acriloxietil)isocianurato.

De estos (met)acrilatos, son preferibles los (met)acrilatos monofuncionales, tales como mono(met)acrilatos de alquilo, mono(met)acrilatos alicíclicos, mono(met)acrilatos que contienen un grupo ciclopentenilo, mono(met)acrilatos de arilo, mono(met)acrilatos que contienen un grupo fenoxi, mono(met)acrilatos de alcoxilalquilo, (met)acrilatos que contienen un grupo hidroxilo, (met)acrilatos que contienen un grupo amino, (met)acrilatos que contienen un grupo epoxi, mono(met)acrilatos de alcoxidialquilenglicol y (met)acrilatos que contienen un grupo de flúor, y (met)acrilatos bifuncionales, tales como di(met)acrilatos de alquilenglicol y di(met)acrilatos alicíclicos. Son más preferibles los (met)acrilatos monofuncionales, tales como los mono(met)acrilatos de alquilo, los mono(met)acrilatos alicíclicos y los mono(met)acrilatos que contienen un grupo ciclopentenilo.

Los anteriores monómeros (C) pueden ser usados por sí solos o pueden ser usados en combinación de dos o más tipos.

En la composición resinosa curable de la presente invención, la proporción en masa [(A)/(C)] entre el caucho líquido modificado (A) a base de dieno y el monómero (C) está, preferentemente, entre 0,01 y 100, más preferentemente entre 0,05 y 50, aún más preferentemente entre 0,1 y 25, mucho más preferentemente entre 0,1 y 10. Cuando la proporción de formulación entre el caucho líquido modificado (A) a base de dieno y el monómero (C) se encuentra en el intervalo anterior, se obtiene una composición resinosa curable que tiene baja viscosidad y excelente trabajabilidad, presenta poco cambio de volumen durante el curado y tiene gran flexibilidad después del curado.

Componentes arbitrarios

A la composición resinosa curable de la presente invención pueden añadirse aditivos tales como un acelerador de curado, un fijador, un plastificante, un agente antienviejimiento, un absorbente de rayos ultravioleta, un fotoestabilizador a base de aminas impedidas, un suavizante, un antiespumante, un pigmento, una tinción, un material orgánico de carga y perfume, dentro de límites no perjudiciales a las propiedades de la composición.

A la composición resinosa curable de la presente invención puede añadirse, además, un caucho líquido no modificado a base de dieno con el fin de mejorar propiedades tales como las propiedades de manipulación y la

flexibilidad después del curado. Como caucho líquido no modificado a base de dieno puede usarse, preferentemente, el antedicho caucho líquido no modificado (A') a base de dieno usado en la producción del caucho líquido modificado (A) a base de dieno de la presente invención. Al incorporar el caucho líquido no modificado (A') a base de dieno en la composición resinosa curable de la presente invención, puede obtenerse de la composición resinosa curable resultante un producto curado que tiene una excelente flexibilidad y que también tiene mucho alargamiento.

Desde los puntos de vista de las propiedades de manipulación, de la velocidad de curado y del mantenimiento de buenas propiedades de alargamiento y de flexibilidad de una película curada, el contenido del caucho líquido no modificado (A') a base de dieno es, preferentemente, de no más del 80% en masa, más preferentemente no más del 50% en masa, con respecto a la cantidad total de la composición resinosa curable.

Procedimiento de producción de la composición resinosa curable

La composición resinosa curable de la presente invención puede ser producida, por ejemplo, mezclando el caucho líquido modificado (A) a base de dieno, el iniciador (B) de polimerización por radicales y, si es necesario, el monómero (C), aditivos, etc., mediante el uso de los medios de mezclado habituales, tales como un agitador o un amasador, a temperatura ambiente.

Curando la composición resinosa curable de la presente invención mediante irradiación con rayos de energía activa y/o calentamiento, puede obtenerse un producto curado. Puede llevarse a cabo uno cualquiera de una irradiación con rayos de energía activa y calentamiento, o pueden llevarse a cabo ambos. Cuando se llevan ambos a cabo, es preferible que la composición resinosa curable sea irradiada con rayos de energía activa y luego calentada durante el curado o después del curado.

Como rayos de energía activa usados pueden mencionarse rayos corpusculares, ondas electromagnéticas y combinaciones de los mismos. Ejemplos de rayos corpusculares incluyen el haz de electrones (EB) y los rayos α . Ejemplos de ondas electromagnéticas incluyen rayos ultravioleta (UV), rayos visibles, rayos infrarrojos, rayos γ y rayos X. De estos, se usan preferentemente el haz de electrones (EB) o los rayos ultravioleta (UV).

La irradiación con rayos de energía activa puede llevarse a cabo usando un aparato de conocimiento público. Por ejemplo, en el caso del haz de electrones (EB), es adecuada una tensión de aceleración de 0,1 a 10 MeV, y es adecuada una dosis de irradiación de 1 a 500 kGy. En el caso de los rayos ultravioleta (UV), por ejemplo, puede usarse preferentemente como fuente de radiación una lámpara que tenga una longitud de onda de radiación de 200 nm a 450 nm. En el caso del haz de electrones (EB), su fuente de radiación es, por ejemplo, un filamento de wolframio y, en el caso, de rayos ultravioleta (UV), los ejemplos de fuentes de radiación incluyen una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de muy alta presión, una lámpara halógena, una lámpara de excímeros, una lámpara de arco de carbón, una lámpara de xenón, una lámpara de circonio, una lámpara fluorescente y los rayos ultravioleta contenidos en la luz natural. Aunque el tiempo de la irradiación de la composición resinosa curable con los rayos de energía activa también depende de la magnitud de la energía, es preferible que esté en el intervalo de 0,5 a 300 segundos.

La composición resinosa curable de la presente invención es excelente en su trabajabilidad, tiene una velocidad de curado alta cuando es curada mediante rayos de energía activa y es excelente en su estabilidad de almacenamiento. Un producto curado obtenido a partir de la composición es excelente en su transparencia y es excelente también en propiedades mecánicas tales como resistencia. Por eso, la composición resinosa curable de la presente invención puede ser usada preferentemente en aplicaciones tales como adhesivos, adhesivos sensibles a la presión (a veces, los adhesivos y los adhesivos sensibles a la presión son denominados conjuntamente "adhesivos"), recubrimientos, materiales de sellado y tintas. Preferentemente, la composición resinosa curable de la presente invención puede ser usada como adhesivos ópticos entre ellos. Ejemplos de aplicaciones adhesivas ópticas incluyen la laminación de discos ópticos tales como discos versátiles digitales (DVD), la laminación de paneles táctiles, la laminación de películas ópticas usadas para pantallas de panel plano, tales como pantallas de cristal líquido y pantallas de plasma, la adhesión de lentes ópticas para cámaras o cabezales ópticos para reproducir DVD o discos compactos (CD), y la adhesión de componentes ópticos tales como fibras ópticas. Además, como otras aplicaciones adhesivas, la composición resinosa curable puede ser usada para la adhesión entre componentes de precisión tales como semiconductores y tarjetas de circuito impreso, o la composición también puede ser usada en aplicaciones de componentes eléctricos/electrónicos tales como el troquelado de cintas en cuadrillos para sujetar obleas en el proceso de rectificado posterior y el proceso de troquelado en cuadrillos en la producción de semiconductores. Ejemplos de aplicaciones de recubrimiento incluyen el recubrimiento de los faros delanteros de automóviles y el recubrimiento de fibras ópticas. Ejemplos de aplicaciones de material de sellado incluyen el sellamiento de componentes de precisión tales como componentes de pantallas de cristal líquido, EL (electroluminiscencia) orgánica, LED, semiconductores y discos duros. Ejemplos de aplicaciones de tintas incluyen tinta protectora usada en la producción de semiconductores o tarjetas de circuito impreso, y tinta de impresión para imprimir en papel de aluminio, en papel de recubrimiento de polietileno, en una lámina de cloruro de vinilo, en una lámina de poliéster, en una lámina de polipropileno, en una lata de conserva, en una lata de bebida, etc.

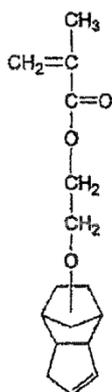
Ejemplos

La presente invención se describe con mayor detalle con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe interpretarse que la presente invención no está limitada en modo alguno a esos ejemplos.

Los componentes usados en los ejemplos y los ejemplos comparativos son los siguientes.

- 5 – Caucho líquido modificado (A) a base de dieno
 Poliisoprenos líquidos modificados obtenidos en los Ejemplos de preparación 1 a 15 descritos posteriormente
- Iniciador (B) de polimerización por radicales
 B-1: iniciador de fotopolimerización por radicales, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (nombre comercial: "DAROCUR 1173", fabricado por BASF Japan Ltd.)
- 10 – Monómero (C) polimerizable por radical que tiene un doble enlace entre átomos de carbono
 C-1: metacrilato monofuncional, metacrilato dicitropenteniloxietílico (nombre comercial: FA-512M, fabricado por Hitachi Chemical Co., Ltd.)

[Quím. 7]



C-2: acrilato monofuncional, acrilato isobornílico (nombre comercial: "IBXA", fabricado por Osaka Organic Chemical Industry Ltd.)

15 **Ejemplo de preparación 1: Poliisopreno líquido modificado (A-1)**

Se dejó que el isopreno experimentara polimerización aniónica en n-hexano usando n-butilitio como iniciador para obtener un poliisopreno que tiene un peso molecular promedio en número de 19.300 (también denominado en lo sucesivo "polímero (A'-1)"). A 100 partes en masa de este polímero (A'-1), fueron añadidas 10 partes en masa de anhídrido maleico y 1 parte en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), y se dejó que el anhídrido maleico reaccionara con el polímero a 180°C durante 15 horas para obtener poliisopreno líquido (A"-1) modificado con anhídrido maleico (también denominado en lo sucesivo "polímero (A"-1)"). La proporción de reacción del anhídrido maleico no fue inferior al 99%, y la cantidad de anhídrido maleico que experimentó adición en el polímero (A"-1) fue 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A'-1). A continuación, al polímero (A"-1), se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición, y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-1) que tiene un grupo modificado, (a) que contiene un grupo acrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-1) resultante.

30 **Ejemplo de preparación 2: Poliisopreno líquido modificado (A-2)**

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1 se añadieron 0,5 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,5 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-2) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-2) resultante.

Ejemplo de preparación 3: Poliisopreno líquido modificado (A-3)

Al polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,7 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,3 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-3) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilolílico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-3) resultante.

Ejemplo de preparación 4: Poliisopreno líquido modificado (A-4)

Se dejó que el isopreno experimentara polimerización aniónica en n-hexano usando n-butilitio como iniciador para obtener un poliisopreno que tiene un peso molecular promedio en número de 8.900 (también denominado en lo sucesivo "polímero (A'-2)"). A 100 partes en masa de este polímero (A'-2), fueron añadidas 10 partes en masa de anhídrido maleico y 1 parte en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), y se dejó que el anhídrido maleico reaccionara con el polímero a 180°C durante 15 horas para obtener anhídrido maleico poliisopreno líquido modificado (A"-2) (también denominado en lo sucesivo "polímero (A"-2)"). La proporción de reacción del anhídrido maleico no fue inferior al 99%, y la cantidad de anhídrido maleico que había experimentado adición en el polímero (A"-2) fue 10 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A'-2). A continuación, al polímero (A"-2), se añadieron 0,5 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,5 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-4) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilolílico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-4) resultante.

Ejemplo de preparación 5: Poliisopreno líquido modificado (A-5)

Al polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-5) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilolílico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-5) resultante.

Ejemplo de preparación 6: Poliisopreno líquido modificado (A-6)

Al polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,5 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,5 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-6) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilolílico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-6) resultante.

Ejemplo de preparación 7: Poliisopreno líquido modificado (A-7)

Al polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilamida 2-hidroxietílica y 0,7 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-7) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilamida como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-7) resultante.

Ejemplo de preparación 8: Poliisopreno líquido modificado (A-8)

Al polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,5 equivalentes molares de acrilamida 2-hidroxietílica y 0,5 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-8) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilamida como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-8) resultante.

Ejemplo de preparación 9: Poliisopreno líquido modificado (A-9)

A 100 partes en masa del polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, fueron añadidas 5 partes en masa de anhídrido maleico y 1 parte en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), y se dejó que el anhídrido maleico reaccionara con el polímero a 180°C durante 15 horas para obtener anhídrido maleico poliisopreno líquido modificado (A'-3) (también denominado en lo sucesivo "polímero (A"-

3)”). La proporción de reacción del anhídrido maleico no fue inferior al 99%, y la cantidad de anhídrido maleico que había experimentado adición en el polímero (A"-3) fue 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A'-1). A continuación, al polímero (A"-3), se añadieron 0,6 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,4 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-9) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-9) resultante.

Ejemplo de preparación 10: Poliisopreno líquido modificado (A-10)

10 Se dejó que el isopreno experimentara polimerización aniónica en n-hexano usando n-butililitio como iniciador para obtener un poliisopreno que tiene un peso molecular promedio en número de 29.000 (también denominado en lo sucesivo “polímero (A'-3)”). A 100 partes en masa de este polímero (A'-3), fueron añadidas 5 partes en masa de anhídrido maleico y 1 parte en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por Honshu Chemical Industry Co., Ltd.), y se dejó que el anhídrido maleico reaccionara con el polímero a 180°C durante 15 horas para obtener
15 anhídrido maleico poliisopreno líquido modificado (A"-4) (también denominado en lo sucesivo “polímero (A"-4)”). La proporción de reacción del anhídrido maleico no fue inferior al 99%, y la cantidad de anhídrido maleico que había experimentado adición en el polímero (A"-4) fue 5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A'-3). A continuación, al polímero (A"-4), se añadieron 0,6 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,4 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de
20 protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-10) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-10) resultante.

Ejemplo de preparación 11: Poliisopreno líquido modificado (A-11)

25 Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de alcohol dodecílico (fabricado por Tokyo Chemical Industry Co. Ltd.) al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-11) que
30 tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monodecílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-11) resultante.

Ejemplo de preparación 12: Poliisopreno líquido modificado (A-12)

Al polímero (A"-3) sintetizado en el Ejemplo de preparación 9, se añadieron 0,2 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico, 0,2 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico, 0,2 equivalentes molares de acrilamida 2-hidroxietílica y 0,4 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-12) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóilico, un grupo acrilóilico y un grupo acrilamida como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-12)
40 resultante.

Ejemplo de preparación 13: Poliisopreno líquido modificado (A-13)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de 3-metil-1,3-butanodiol (fabricado por Kuraray Co. Ltd.) al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-13) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de monoéster 3-metil-3-hidroxibutílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-13) resultante.

Ejemplo de preparación 14: Poliisopreno líquido modificado (A-14)

50 Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de 3-metil-1,3-butanodiol (fabricado por Kuraray Co. Ltd.) al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-14) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóilico como parte de sí mismo y un grupo (b) de monoéster 3-metil-3-hidroxibutílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-14) resultante.

Ejemplo de preparación 15: Poliisopreno líquido modificado (A-15)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,15 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxi-3-acriloiloxipropílico (fabricado por Shin-Nakamura Chemical Co., Ltd.) y 0,85 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-15) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo 2-acriloil-1-metacriloilmetilético como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-15) resultante.

Ejemplo de preparación 16: Poliisopreno líquido modificado (A-16)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,1 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,9 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-16) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-16) resultante.

Ejemplo de preparación 17: Poliisopreno líquido modificado (A-17)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,2 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,8 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-17) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-17) resultante.

Ejemplo de preparación 18: Poliisopreno líquido modificado (A-18)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de 3-metilbutanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-18) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo acrilóico como parte de sí mismo y un grupo (b) de monoéster 3-metilbutílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-18) resultante.

Ejemplo de preparación 19: Poliisopreno líquido modificado (A-19)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,3 equivalentes molares de acrilato 2-hidroxietílico y 0,7 equivalentes molares de 2,2,2-trifluoroetanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-19) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo 2-acriloil-1-metacriloilmetilético como parte de sí mismo y un grupo (b) de monoéster 2,2,2-trifluoroetílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-19) resultante.

Ejemplo de preparación 20: Poliisopreno líquido modificado (A-20)

A 100 partes en masa del polímero (A'-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, fueron añadidas 1 parte en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de BHT, y se dejó que el anhídrido maleico reaccionara con el polímero a 180°C durante 15 horas para obtener anhídrido maleico poliisopreno líquido modificado (A"-5) (también denominado en lo sucesivo "polímero (A"-5)"). La proporción de reacción del anhídrido maleico no fue inferior al 99%, y la cantidad de anhídrido maleico que había experimentado adición en el polímero (A"-5) fue 1 parte en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A'-1). A continuación, al polímero (A"-5), se añadieron 1,05 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que el metacrilato 2-hidroxietílico reaccionara con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-20) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóico como parte de sí mismo. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-20) resultante.

Ejemplo de preparación 21: Poliisopreno líquido modificado (A-21)

Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,98 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,02 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-21) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico.

La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-21) resultante.

Ejemplo de preparación 22: Poliisopreno líquido modificado (A-22)

5 Al polímero (A"-1) sintetizado en el Ejemplo de preparación 1, se añadieron 0,02 equivalentes molares de metacrilato 2-hidroxietílico y 0,98 equivalentes molares de metanol al grupo de anhídrido maleico que había experimentado adición y, después de protegerlos de la luz, se dejó que reaccionaran con el polímero a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado (A-22) que tiene un grupo modificado (a) que contiene un grupo metacrilóico como parte de sí mismo y un grupo (b) de éster monometílico de ácido dicarboxílico. La Tabla 1 muestra las propiedades del poliisopreno líquido modificado (A-22) resultante.

10 Los métodos de medición para los valores de diversas propiedades de los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-22) obtenidos en los Ejemplos de preparación son los siguientes:

Método de medición del peso molecular promedio en número (Mn)

El Mn del poliisopreno líquido modificado obtenido en cada Ejemplo de preparación fue determinado como un peso molecular en términos de poliestireno estándar mediante el uso de GPC (cromatografía de filtración por gel). El aparato y las condiciones de medición son los siguientes:

- 15 • Aparato: Aparato de GPC "GPC8020", fabricado por Tosoh Corporation
- Columna de separación: "TSKgelG4000HXL", fabricada por Tosoh Corporation
- 20 • Detector: "RI-8020", fabricado por Tosoh Corporation
- Eluyente: tetrahidrofurano
- Caudal del eluyente: 1,0 ml/min
- 25 • Concentración de las muestras: 5 mg/10 ml
- Temperatura de la columna: 40°C

Proporción de reacción del anhídrido maleico

30 A 3 g de una muestra, después de la reacción de modificación, se añadieron 180 mL de tolueno y 20 mL de etanol para disolver la muestra y, posteriormente, la solución resultante fue sometida a una titulación de neutralización con una solución en etanol de hidróxido de potasio 0,1N para determinar un índice de acidez.

Índice de acidez (mgKOH/g) = (A-B)×F×5,611/S

A: cantidad (mL) de una solución en etanol de hidróxido de potasio 0,1N por goteo requerida para la neutralización

35 B: cantidad (mL) de una solución en etanol de hidróxido de potasio 0,1N por goteo como un ensayo en blanco que no contiene ninguna muestra

F: título de una solución en etanol de hidróxido de potasio 0,1N

S: masa (g) de la muestra pesada

40 Además, después de la reacción de modificación, la muestra fue lavada cuatro veces con metanol (5 mL en 1 g de muestra) para eliminar el anhídrido maleico que no ha reaccionado, después de lo cual la muestra fue secada al vacío a 80°C durante 12 horas, y se determinó un índice de acidez de la misma manera que anteriormente. La proporción de reacción del anhídrido maleico fue calculada con la siguiente fórmula.

[Proporción de reacción (%) de anhídrido maleico] = [índice de acidez después del lavado]/[índice de acidez antes del lavado] × 100

Cantidad de anhídrido maleico que ha experimentado adición

45 Usando la proporción de reacción determinada anteriormente, la cantidad de anhídrido maleico que ha experimentado adición al poliisopreno líquido no modificado fue calculada con la siguiente fórmula.

[Cantidad de anhídrido maleico que ha experimentado adición a 100 partes en masa de poliisopreno líquido no modificado] = [masa (g) de anhídrido maleico añadido] × [proporción de reacción (%) de anhídrido maleico] / [masa (g) de poliisopreno líquido no modificado]

50 Peso equivalente de grupo funcional

Usando ¹H-RMN (500 MHz) fabricada por JEOL Ltd., el peso equivalente de grupo funcional fue medido en las condiciones de una concentración de muestra/cloroformo deuterado = 100 mg/1 mL, de un número acumulativo de

veces de 512 y de una temperatura de medición de 50°C.

5 En lo que respecta al grupo modificado (a), el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) fue calculado a partir de una proporción de áreas entre un pico derivado de un doble enlace de un grupo (met)acrilóico poseído por el grupo modificado (a) y un pico derivado de un doble enlace entre átomos de carbono de la cadena principal del polímero en el espectro resultante.

En lo que respecta al grupo modificado (b), el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) con respecto al peso del polímero fue calculado a partir de una proporción de áreas entre un pico derivado de un grupo metileno adyacente a un átomo de oxígeno del grupo modificado (b) y un pico derivado del doble enlace entre átomos de carbono de la cadena principal del polímero en el espectro resultante.

10 **Método de medición de la temperatura de transición vítrea**

En una cuba de aluminio se colocaron 10 mg del poliisopreno líquido modificado obtenido en cada Ejemplo de preparación; después, se realizó un termograma mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) con la condición de una tasa de calentamiento de 10°C/min, y el valor del pico superior de DDSC fue tomado como la temperatura de transición vítrea.

15 **Método de medición de la viscosidad en estado fundido**

La viscosidad en estado fundido del poliisopreno líquido modificado obtenido en cada Ejemplo de preparación fue medida a 38°C con un viscosímetro de tipo Brookfield (fabricado por BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.).

Compatibilidad con monómeros polares

20 A 5 g del poliisopreno líquido modificado obtenido en cada Ejemplo de preparación, se añadió una cantidad arbitraria de metacrilato 2-hidroxietílico (HEMA) como un monómero polar, y fueron suficientemente agitados a 50°C para hacer la mezcla homogénea; después se dejó a la mezcla reposar durante 3 horas a temperatura ambiente, y se observó un cambio de aspecto. Cuando la mezcla quedó transparente sin causar separación ni turbidez, se consideró que los componentes eran compatibles entre sí, y se midió la cantidad máxima (parte(s) en masa) de HEMA compatible con 100 partes en masa del poliisopreno líquido modificado.

25 [Tabla 1]

Tabla 1

Caucho de isopreno líquido modificado	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8
Mn(poliestireno estándar)	22.300	24.100	22.100	9.600	21.900	21.900	21.300	21.600
Tipo de grupo (met)acrilóico/grupo acrilamida poseído por el grupo modificado (a)	acrilóico	acrilóico	acrilóico	acrilóico	metacrilóico	metacrilóico	acrilamida	acrilamida
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) (g/eq)	3300	2000	1200	2000	3100	2200	3300	2100
Tipo de monoéster/monoamida poseído por el grupo modificado (b)	éster metílico							
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) (g/eq)	1700	2800	6100	2300	1800	2600	1300	1500
Temperatura de transición vítrea (°C)	-58	-58	-58	-59	-58	-58	-57	-57
Viscosidad en estado fundido (38°C) (Pa·s)	270	244	188	28	250	140	410	874
Cantidad de HEMA compatible con 100 partes en masa de caucho de isopreno líquido modificado (parte(s) en masa)	50	45	40	45	50	45	50	45

Tabla 1 (continuación)

Caucho de isopreno líquido modificado	A-9	A-10	A-11	A-12	A-13	A-14	A-15	A-16
Mn(poliestireno estándar)	20.900	29.800	22.000	20.900	24.900	23.900	24.600	22.600
Tipo de grupo (met)acrilóilo/grupo acrilamida poseído por el grupo modificado (a)	metacrilóilo	metacrilóilo	acrilóilo	metacrilóilo acrilóilo acrilamida	acrilóilo	metacrilóilo	2 acrilóilo 1- metacrilóilo metiletilico	acrilóilo
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) (g/eq)	3400	3400	3300	3100	3300	4300	6600	8200
Tipo de monoéster/monoamida poseído por el grupo modificado (b)	éster metílico	éster metílico	éster dodecílico	éster metílico	éster 3- hidroxi-3- metilbutílico	éster 3- hidroxi-3- metilbutílico	éster metílico	éster metílico
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) (g/eq)	5900	6400	1600	6200	2000	1800	1400	1200
Temperatura de transición vítrea (°C)	-59	-59	-59	-58	-55	-55	-56	-58
Viscosidad en estado fundido (38°C) (Pa·s)	52	260	211	82	844	691	414	349
Cantidad de HEMA compatible con 100 partes en masa de caucho de isopreno líquido modificado (parte(s) en masa)	10	10	40	10	85	85	50	50

Tabla 1 (continuación)

Caucho de isopreno líquido modificado	A-17	A-18	A-19	A-20	A-21	A-22
Mn(poliestireno estándar)	23.000	24.300	24.400	20.300	22.000	22.100
Tipo de grupo (met)acrilóilo/grupo acrilamida poseído por el grupo modificado (a)	acrilóilo	acrilóilo	acrilóilo	metacrilóilo	metacrilóilo	metacrilóilo
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) (g/eq)	4500	3000	3300	9100	1000	54000
Tipo de monoéster/monoamida poseído por el grupo modificado (b)	éster metílico	éster 3- metilbutílico	éster 2,2,2- trifluoroetilico	-	éster metílico	éster metílico
Peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) (g/eq)	1400	1800	1800	-	51000	1100
Temperatura de transición vítrea (°C)	-58	-58	-58	-60	-58	-58
Viscosidad en estado fundido (38°C) (Pa·s)	337	273	340	22	130	255
Cantidad de HEMA compatible con 100 partes en masa de caucho de isopreno líquido modificado (parte(s) en masa)	50	40	45	2	40	50

- 5 Por la Tabla 1 puede verse que, en el caso del poliisopreno líquido modificado (A-20) que no tiene ningún grupo modificado (b), la cantidad de HEMA compatible con el poliisopreno es pequeña, y la compatibilidad del poliisopreno con un monómero polar es sumamente baja. Por otro lado, puede verse que, en el caso de los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19) que tienen el grupo modificado (a) y el grupo modificado (b) en intervalos específicos, la cantidad de HEMA compatible con los poliisoprenos es mayor en comparación con (A-20), y que cualquiera de los
- 10 poliisoprenos presenta buena compatibilidad con un monómero polar.

Ejemplos 1 a 15

En un recipiente de acero inoxidable de 300 mL se pusieron los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-15) y el iniciador (B-1) de polimerización por radicales en las proporciones mostradas en la Tabla 2, y fueron mezclados

durante 20 minutos a temperatura ambiente usando un agitador para preparar composiciones resinosas, cada una de las cuales se encuentra en una cantidad de 200 g. Las composiciones resinosas resultantes fueron evaluadas por los siguientes métodos. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplos comparativos 1 a 3

- 5 Se prepararon composiciones resinosas de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que los poliisoprenos líquidos modificados (A-20) a (A-22) y el iniciador (B-1) de polimerización por radicales fueron formulados en las proporciones mostradas en la Tabla 2. A continuación, las composiciones resinosas fueron evaluadas. La Tabla 2 muestra los resultados.

Ejemplos 16 a 36

- 10 Se prepararon composiciones resinosas de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19), el iniciador (B-1) de polimerización por radicales y los monómeros polimerizables por radicales (C-1) y (C-2), cada uno de los cuales tiene un doble enlace entre átomos de carbono, fueron formulados en las proporciones mostradas en la Tabla 3. A continuación, las composiciones resinosas fueron evaluadas. La Tabla 3 muestra los resultados.

Ejemplos comparativos 4 a 6

- 15 Se prepararon composiciones resinosas de la misma manera que en el Ejemplo 1, salvo en que los poliisoprenos líquidos modificados (A-20) a (A-22), el iniciador (B-1) de polimerización por radicales y los monómeros polimerizables por radicales (C-1) y (C-2), cada uno de los cuales tiene un doble enlace entre átomos de carbono, fueron formulados en las proporciones mostradas en la Tabla 3. A continuación, las composiciones resinosas fueron evaluadas. La Tabla 3 muestra los resultados.

20

Los métodos de evaluación de propiedades son los siguientes.

Aspecto

- 25 La composición resinosa obtenida en cada uno de los ejemplos y de los ejemplos comparativos fue inyectada en un molde que tenía una longitud de 70 mm, una anchura de 70 mm y un grosor de 0,5 mm, y la superficie de la composición fue cubierta con una película de PET que tenía un grosor de 50 μm . Posteriormente, usando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation; como lámpara de mercurio se usó una HAK125L-F), se llevó a cabo la irradiación UV en las condiciones de una iluminancia de 45 mW/cm^2 , una velocidad de transporte de 0,25 m/min y una dosis de irradiación de 1.000 mJ/cm^2 (por operación). Esta operación fue repetida tres veces para obtener un producto curado. La película de PET fue desprendida del producto curado; a continuación, el producto curado fue observado visualmente y se evaluó la transparencia según los siguientes criterios:

30

Criterios de evaluación

5: El producto curado es incoloro y transparente.

4: El producto curado es transparente, aunque se observa una coloración muy ligera.

35

3: El producto curado es transparente, aunque se observa una coloración ligera.

2: El producto curado es transparente, aunque se observa una coloración evidente.

40

1: El producto curado es opaco.

Dureza

- 45 La composición resinosa obtenida en cada uno de los ejemplos y de los ejemplos comparativos fue inyectada en un molde que tenía una longitud de 70 mm, una anchura de 35 mm y un grosor de 2,0 mm, y la superficie de la composición fue cubierta con una película de PET que tenía un grosor de 50 μm . Posteriormente, usando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation; como lámpara de mercurio se usó una HAK125L-F), se llevó a cabo la irradiación UV en las condiciones de una iluminancia de 45 mW/cm^2 , una velocidad de transporte de 0,25 m/min y una dosis de irradiación de 1.000 mJ/cm^2 (por operación). Esta operación fue repetida tres veces para obtener un producto curado. Se superpusieron una sobre otra tres de las películas resultantes de 2,00 mm para obtener una muestra de 6,0 mm, y la dureza de la muestra fue medida según la norma JIS K 6253.

Resistencia a la rotura, alargamiento por tracción y módulo de elasticidad

- 50 Del producto curado obtenido en la anterior observación del aspecto, se cortó mediante troquel una tira de muestra que tenía una anchura de 6 mm y una longitud de 70 mm, y la muestra fue sometida a un ensayo de tracción a una velocidad de tracción de 50 mm/min para medir la resistencia a la rotura, el alargamiento por tracción y el módulo de elasticidad mediante el uso de un medidor de tracción Instron.

Dosis de irradiación UV requerida para el curado

5 La composición resinosa obtenida en cada uno de los ejemplos y de los ejemplos comparativos fue inyectada en un molde que tenía una longitud de 70 mm, una anchura de 70 mm y un grosor de 0,5 mm, y la superficie de la composición fue cubierta con una película de PET que tenía un grosor de 50 µm para preparar seis muestras para su curado.

10 Posteriormente, usando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation; como lámpara de mercurio se usó una HAK125L-F), se llevó a cabo la irradiación UV en las condiciones de una iluminancia de 30 mW/cm² y una velocidad de transporte de 2 m/min (dosis de irradiación por operación: 150 mJ/cm²). Es decir, las anteriores seis muestras para el curado fueron sometidas a una operación de irradiación UV en las condiciones anteriores una vez (total de dosis de irradiación UV: 150 mJ/cm²), dos veces (total de dosis de irradiación UV: 300 mJ/cm²), 4 veces (total de dosis de irradiación UV: 600 mJ/cm²), 6 veces (total de dosis de irradiación UV: 900 mJ/cm²), 8 veces (total de dosis de irradiación UV: 1.200 J/cm²) y 16 veces (total de dosis de irradiación UV: 2.400 mJ/cm²), respectivamente, para preparar seis muestras del producto curado. La película de PET fue desprendida de cada una de las muestras del producto curado, y cada producto curado fue pesado. Posteriormente, el producto curado fue sumergido en tolueno durante 24 horas a temperatura ambiente, y la parte insoluble fue filtrada usando una red de tamiz 200, lavada y luego secada al vacío a 80°C durante 12 horas. Después del secado, se pesó la parte insoluble en tolueno. Usando los resultados, se calculó una fracción de gel de la muestra a cada dosis de irradiación UV usando la siguiente fórmula.

20
$$\text{Fracción de gel (\%)} = (\text{masa de la parte insoluble en tolueno}) / (\text{masa del producto curado antes de su inmersión en tolueno}) \times 100$$

A partir de la relación entre la fracción de gel obtenida en este ensayo y la dosis de irradiación UV, se estimó aproximadamente una dosis de irradiación UV en la que se alcanzó una fracción de gel del 80%, y el valor resultante fue interpretado como la dosis de irradiación UV requerida para el curado.

Viscosidad en estado fundido

25 La viscosidad en estado fundido de la composición resinosa obtenida en cada uno de los Ejemplos 16 a 36 y de los Ejemplos comparativos 4 a 6 fue medida a 38°C con un viscosímetro de tipo Brookfield (fabricado por BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.).

[Tabla 2]

Tabla 2

			Ejemplo										
			1	2	3	4	5	6	7	8	9		
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)	100										
		(A-2)		100									
		(A-3)			100								
		(A-4)				100							
		(A-5)					100						
		(A-6)						100					
		(A-7)							100				
		(A-8)								100			
		(A-9)									100		
		(A-10)										100	
		(A-11)											100
		(A-12)											
		(A-13)											
		(A-14)											

			Ejemplo								
			1	2	3	4	5	6	7	8	9
		(A-15)									
		(A-20)									
		(A-21)									
		(A-22)									
	Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Evaluación	Aspecto		5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Dureza (JIS A)		23	47	62	29	31	48	30	56	32
	Alargamiento por tracción (%)		79	39	22	33	62	44	83	43	43
	Resistencia a la rotura (MPa)		0,5	0,6	1,1	0,2	0,5	0,7	0,5	0,9	0,3
	Módulo de elasticidad E' (MPa)		0,8	1,6	6,2	0,8	0,8	1,5	0,7	2,2	0,9
	Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)		1420	1130	730	1550	1190	870	1320	1000	1100

Tabla 2 (continuación)

			Ejemplo					Ejemplo comparativo			
			10	11	12	13	14	15	1	2	3
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)									
		(A-2)									
		(A-3)									
		(A-4)									
		(A-5)									
		(A-6)									
		(A-7)									
		(A-8)									
		(A-9)									
		(A-10)	100								
		(A-11)		100							
		(A-12)			100						
		(A-13)				100					
		(A-14)					100				
		(A-15)						100			

			Ejemplo					Ejemplo comparativo			
			10	11	12	13	14	15	1	2	3
	(A-20)							100			
	(A-21)								100		
	(A-22)									100	
	Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	
Evaluación	Aspecto		5	5	5	5	5	5	5	5	
	Dureza (JIS A)		42	25	36	34	38	5	<5	75	inmensurable
	Alargamiento por tracción (%)		44	59	54	76	65	85	45	18	inmensurable
	Resistencia a la rotura (MPa)		0,6	0,3	0,4	0,5	0,4	0,3	<0,1	1,6	inmensurable
	Módulo de elasticidad E' (MPa)		1,7	0,7	1,0	0,9	1,1	0,5	<0,1	8,4	inmensurable
	Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)		530	1410	980	1130	990	1700	3000<	740	3000<

[Tabla 3-1]

Tabla 3-1

			Ejemplo							
			16	17	18	19	20	21	22	23
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)	50							
		(A-2)		50						
		(A-3)			50					
		(A-4)				50				
		(A-5)					50			
		(A-6)						50	50	
		(A-7)								50
		(A-8)								
		(A-9)								
		(A-10)								
		(A-11)								
		(A-12)								
		(A-13)								
		(A-14)								

			Ejemplo							
			16	17	18	19	20	21	22	23
		(A-15)								
		(A-16)								
		(A-17)								
		(A-18)								
		(A-19)								
		(A-20)								
		(A-21)								
		(A-22)								
	Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3
	Componente (C)	FA-512M	50	50	50	50	50	50		50
IBXA								50		
Proporción en masa [A]/[C]			1	1	1	1	1	1	1	1
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Evaluación	Viscosidad en estado fundido a 38°C (Pa·s)		2,4	2,6	2,2	0,6	2,3	1,9	1,6	2,7
	Aspecto		5	5	5	5	5	5	5	5
	Dureza (JIS A)		28	40	52	29	30	37	60	37
	Alargamiento por tracción (%)		247	151	100	136	149	127	101	213
	Resistencia a la rotura (MPa)		2,2	2,3	2,8	1,2	1,2	2,0	5,4	3,3
	Módulo de elasticidad E' (MPa)		1,2	1,1	2,5	0,8	0,8	1,6	4,0	1,5
	Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)		1100	680	680	1200	770	520	1020	1200

Tabla 3-1 (continuación)

			Ejemplo							
			24	25	26	27	28	29	30	31
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)								
		(A-2)								
		(A-3)								
		(A-4)								
		(A-5)								
		(A-6)								
		(A-7)								

ES 2 647 837 T3

		Ejemplo							
		24	25	26	27	28	29	30	31
	(A-8)	50							
	(A-9)		50						
	(A-10)			50					
	(A-11)				50				
	(A-12)					50			
	(A-13)						50		
	(A-14)							50	
	(A-15)								50
	(A-16)								
	(A-17)								
	(A-18)								
	(A-19)								
	(A-20)								
	(A-21)								
(A-22)									
Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3
Componente (C)	FA-512M	50	50	50	50	50	50	50	50
	IBXA								
Proporción en masa [A]/[C]		1	1	1	1	1	1	1	1
$(B) \times 100 / (\text{cantidad total de la composición})$ [% en masa]		2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Evaluación	Viscosidad en estado fundido a 38°C (Pa·s)	3,5	1,2	3,5	2,3	1,5	3,3	3,1	2,6
	Aspecto	5	5	5	5	5	5	5	5
	Dureza (JIS A)	52	37	37	39	43	49	49	37
	Alargamiento por tracción (%)	131	199	207	249	226	222	146	163
	Resistencia a la rotura (MPa)	3,3	2,6	3,4	3,3	3,2	4,7	2,4	1,5
	Módulo de elasticidad E' (MPa)	3,1	3,9	1,7	2,3	2,6	2,0	1,3	0,9
	Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)	600	810	530	1220	870	1220	740	1040

[Tabla 3-2]

Tabla 3-2

			Ejemplo				
			32	33	34	35	36
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)	90				
		(A-2)					
		(A-3)					
		(A-4)					
		(A-5)					
		(A-6)					
		(A-7)					
		(A-8)					
		(A-9)					
		(A-10)					
		(A-11)					
		(A-12)					
		(A-13)					
		(A-14)					
		(A-15)					
		(A-16)		90			
		(A-17)			90		
		(A-18)				90	
		(A-19)					90
		(A-20)					
	(A-21)						
	(A-22)						
		Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3
	Componente (C)	FA-512M	10	10	10	10	10
		IBXA					
Proporción en masa [A]/[C]			9	9	9	9	9
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Evaluación	Viscosidad en estado fundido a 38°C (Pa·s)		241	243	236	218	245
	Aspecto		5	5	5	5	5
	Dureza (JIS A)		25	<5	9	25	25
	Alargamiento por tracción (%)		79	454	134	54	72

	Ejemplo				
	32	33	34	35	36
Resistencia a la rotura (MPa)	0,4	0,1	0,2	0,4	0,5
Módulo de elasticidad E' (MPa)	0,6	<0,1	0,2	0,9	0,9
Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)	1300	4000	2900	1300	1450

Tabla 3-2 (continuación)

			Ejemplo comparativo		
			4	5	6
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)			
		(A-2)			
		(A-3)			
		(A-4)			
		(A-5)			
		(A-6)			
		(A-7)			
		(A-8)			
		(A-9)			
		(A-10)			
		(A-11)			
		(A-12)			
		(A-13)			
		(A-14)			
		(A-15)			
		(A-16)			
		(A-17)			
		(A-18)			
		(A-19)			
		(A-20)	50		
	(A-21)		50		
	(A-22)			50	
	Componente (B)	(B-1)	3	3	3
Componente (C)	FA-512M	50	50	50	
	IBXA				
Proporción en masa [A]/[C]			1	1	1

		Ejemplo comparativo		
		4	5	6
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]		2,9	2,9	2,9
Evaluación	Viscosidad en estado fundido a 38°C (Pa·s)	0,6	1,8	3,4
	Aspecto	5	5	5
	Dureza (JIS A)	30	60	25
	Alargamiento por tracción (%)	120	81	197
	Resistencia a la rotura (MPa)	1,0	3,5	0,9
	Módulo de elasticidad E' (MPa)	0,7	5,1	0,6
	Dosis de la irradiación UV requerida para el curado (mJ/cm ²)	1650	660	1700

5 Por la Tabla 2 y la Tabla 3, puede verse que las composiciones resinosas curables de los Ejemplos 1 a 36 que usan los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19), cada uno de los cuales se encuentra en el intervalo determinado por la presente invención, necesitan una dosis pequeña de irradiación UV para su curado y tienen una velocidad de curado satisfactoria, y que, después del curado, se convierten en películas que tienen no solo buena transparencia y resistencia, sino también baja dureza, bajo módulo de elasticidad, alto alargamiento por tracción y gran flexibilidad.

10 Por otro lado, puede verse que, según se muestra en los Ejemplos comparativos 3 y 6, en las composiciones resinosas que usan el poliisopreno líquido modificado (A-22) en el que el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (a) está fuera del intervalo determinado por la presente invención, el poliisopreno (A-22) tiene igual compatibilidad con el monómero polar a la que los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19), cada uno de los cuales se encuentra en el intervalo determinado por la presente invención, pero, debido al bajo contenido del grupo modificado (a) que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo, las composiciones resinosas tienen una velocidad de curado sumamente baja, y aunque sean irradiadas con energía UV de 3.000 mJ/cm², no curan por completo, o el curado lleva un tiempo sumamente largo. Además, puede verse que, según se muestra en los Ejemplos comparativos 2 y 5, el poliisopreno líquido modificado (A-21) en el que el peso equivalente de grupo funcional del grupo modificado (b) está fuera del intervalo determinado por la presente invención tiene igual compatibilidad con el monómero polar a la que los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19), cada uno de los cuales se encuentra en el intervalo determinado por la presente invención, y la velocidad de curado de las composiciones resinosas es también igual a la de los Ejemplos 1 a 36, pero el contenido de al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico es bajo y, en comparación con esto, solo el contenido del grupo modificado (a) es tan elevado que el peso molecular disminuye entre los puntos de reticulación después de la reacción de reticulación y, por lo tanto, después del curado, las composiciones se convierten en películas que tienen dureza elevada, módulo de elasticidad elevado, bajo alargamiento por tracción e insuficiente flexibilidad.

Ejemplos 37 a 55

30 Los cauchos líquidos modificados a base de dieno (A-1) a (A-19), el iniciador (B-1) de polimerización por radicales y el monómero (C-1) polimerizable por radicales que tiene un doble enlace entre átomos de carbono fueron formulados en las proporciones mostradas en la Tabla 4 para preparar composiciones. Cada composición resultante fue aplicada uniformemente en un grosor de 100 µm sobre una placa de vidrio y, usando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation; como lámpara de mercurio se usó una HAK125L-F), se llevó a cabo la irradiación UV en las condiciones de una iluminancia de 45 mW/cm², una velocidad de transporte de 0,25 m/min y una dosis de irradiación de 1.000 mJ/cm² (por operación). Esta operación fue repetida tres veces para obtener una muestra de evaluación en la que se había formado una película curada de recubrimiento sobre la placa de vidrio. Se examinó la adhesión de la película curada de recubrimiento a la placa de vidrio según la norma JIS K 5600-5-6 (método de corte transversal). En este ensayo de examen de la adhesión, el número total de cuadrados fue 100 (10 cuadrados a lo largo × 10 cuadrados laterales), y, en función del número de cuadrados que quedaban sin desprendimiento ni rotura entre los 100 cuadrados, la adhesión al vidrio del producto curado obtenido de la composición que contenía el caucho líquido modificado a base de dieno fue evaluada según cinco calidades.

40 5: Quedan 90 cuadrados o más.

4: Quedan 70 cuadrados o más, sin llegar a 90.

3: Quedan 50 cuadrados o más, sin llegar a 70.

2: Quedan 30 cuadrados a más, sin llegar a 50.

5

1: Quedan 29 cuadrados o menos.

Ejemplos comparativos 7 a 9

Se prepararon composiciones resinosas de la misma manera que en el Ejemplo 30, salvo en que los cauchos líquidos modificados a base de dieno (A-20) a (A-22), el iniciador (B-1) de polimerización por radicales y el monómero (C-1) polimerizable por radicales que tiene un doble enlace entre átomos de carbono fueron formulados en las proporciones mostradas en la Tabla 4. A continuación, se llevó a cabo la evaluación. La Tabla 4 muestra los resultados.

10

[Tabla 4]

Tabla 4

			Ejemplo																					
			37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47											
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)	90																					
		(A-2)		90																				
		(A-3)			90																			
		(A-4)				90																		
		(A-5)					90																	
		(A-6)						90																
		(A-7)							90															
		(A-8)								90														
		(A-9)									90													
		(A-10)										90												
		(A-11)												90										
		(A-12)																						
		(A-13)																						
		(A-14)																						
		(A-15)																						
		(A-16)																						
		(A-17)																						
		(A-18)																						
		(A-19)																						
		(A-20)																						
		(A-21)																						
		(A-22)																						
		Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	

			Ejemplo										
			37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47
Componente (C)	FA-512M		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Proporción en masa [A]/[C]			9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]			2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9
Adhesión al vidrio			5	3	2	3	4	3	5	4	2	2	5

Tabla 4 (continuación)

			Ejemplo							Ejemplo comparativo			
			48	49	50	51	52	53	54	55	7	8	9
Formulación (parte(s) en masa)	Componente (A)	(A-1)											
		(A-2)											
		(A-3)											
		(A-4)											
		(A-5)											
		(A-6)											
		(A-7)											
		(A-8)											
		(A-9)											
		(A-10)											
		(A-11)											
		(A-12)	90										
		(A-13)		90									
		(A-14)			90								
		(A-15)				90							
		(A-16)					90						
		(A-17)						90					
		(A-18)							90				
		(A-19)								90			
		(A-20)									90		
		(A-21)										90	
		(A-22)											90
	Componente (B)	(B-1)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Componente (C)	FA-512M	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	

	Ejemplo								Ejemplo comparativo		
	48	49	50	51	52	53	54	55	7	8	9
Proporción en masa [A]/[C]	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	1,8
(B)×100/(cantidad total de la composición) [% en masa]	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,9	2,1
Adhesión al vidrio	2	5	5	5	5	5	5	5	1	2	4

5 Por la Tabla 4, puede verse que el producto curado obtenido a partir de la composición resinosa curable del Ejemplo comparativo 7 que usa el poliisopreno líquido modificado (A-20) que no tiene ningún grupo modificado (b) tiene una adhesión al vidrio sumamente baja. Por otro lado, puede verse que los productos curados obtenidos de las composiciones resinosa curables de los Ejemplos 37 a 55 que usan los poliisoprenos líquidos modificados (A-1) a (A-19) que tienen el grupo modificado (a) y el grupo modificado (b) en intervalos específicos tienen una mejor adhesión al vidrio que el producto curado obtenido en el Ejemplo comparativo 7.

10 El caucho líquido modificado a base de dieno obtenido en la presente invención tiene alta compatibilidad con diversos monómeros tales como acrilato o metacrilato que tengan una polaridad relativamente alta. Además, una composición resinosa curable que contenga el caucho líquido modificado a base de dieno puede ser preparada con buena trabajabilidad, y la composición tiene una velocidad de curado satisfactoria cuando cura. Además, un producto curado obtenido a partir de la composición resinosa curable tiene excelentes propiedades mecánicas derivadas del caucho líquido modificado a base de dieno. Además, el producto curado tiene excelente adhesión a

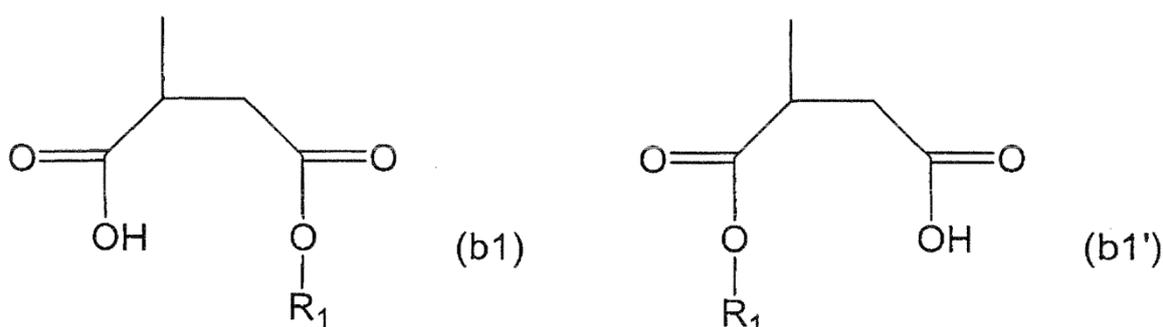
15 aplicaciones tales como aplicaciones ópticas y aplicaciones de componentes eléctricos/electrónicos, específicamente como un adhesivo, un adhesivo sensible a la presión, un recubrimiento, un material de sellado, una tinta o similares, y la composición es un material útil.

REIVINDICACIONES

1. Un caucho líquido modificado (A) a base de dieno que tiene, en una molécula, un grupo modificado (a) que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico (con la condición de que el grupo modificado (b) no contenga ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo), en el que los pesos equivalentes de grupo funcional del grupo modificado (a) y del grupo modificado (b) están cada uno en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq,

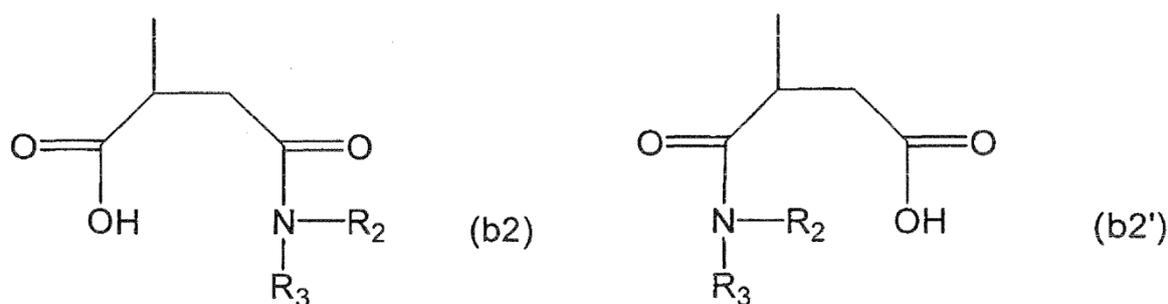
5 en el que el grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico representado por la siguiente fórmula (b1) o (b1') y una monoamida de ácido dicarboxílico representada por la siguiente fórmula (b2) o (b2'),

[Quím. 1]



en la que R_1 es un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido,

[Quím. 2]



15 en la que R_2 y R_3 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido.

2. El caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en la reivindicación 1 en el que el grupo modificado (b) es un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula $-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (siendo n un entero tal que $1 \leq n \leq 20$) o un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un resto estérico representado por la fórmula $-\text{COO}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1-m}\text{X}_m$ (siendo n un entero tal que $1 \leq n \leq 20$, siendo m un número tal que $1 \leq m \leq 2n+1$, y siendo X un sustituyente).

3. El caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en la reivindicación 1 o 2 en el que el grupo modificado (a) es un monoéster de ácido dicarboxílico que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo.

4. El caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en la reivindicación 3 en el que el grupo modificado (a) es un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un grupo estérico derivado de (met)acrilato hidroxialquílico o (met)acrilamida hidroxialquílica.

5. El caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tiene una viscosidad en estado fundido de 0,1 a 3.000 Pa·s a 38°C.

6. El caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que tiene un peso molecular promedio en número (Mn) de 2.000 a 500.000.

7. Un procedimiento de producción del caucho líquido modificado (A) a base de dieno reivindicado en una cualquiera de las reivindicaciones 1 to 6, que comprende:

(1) una etapa que permite que un anhídrido dicarboxílico insaturado experimente la adición a un caucho líquido no modificado a base de dieno para producir un caucho líquido a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado, y

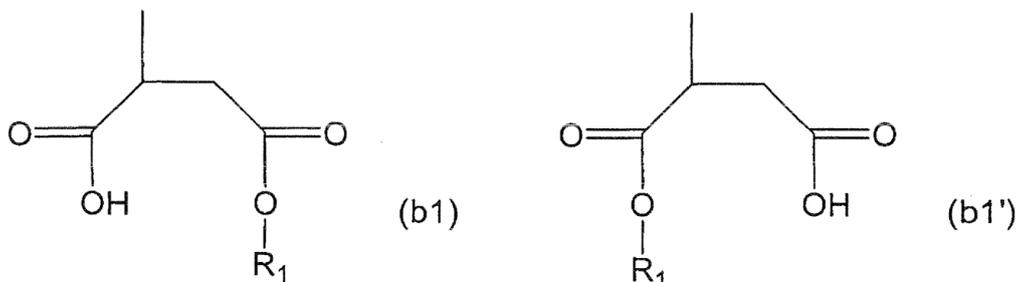
(2) una etapa de adición de un compuesto modificador (a') que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y al menos un compuesto modificador (b') seleccionado entre un alcohol y una amina y que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo en una proporción molar ((a):(b')) de 0,05:0,95 a 0,95:0,05 al caucho líquido a base de dieno modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado para permitirles reaccionar entre sí.

8. Una composición resinosa curable que comprende un caucho líquido modificado (A) a base de dieno que tiene, en una molécula, un grupo modificado (a) que contiene un grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y al menos un grupo modificado (b) seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico y una monoamida de ácido dicarboxílico (con la condición de que el grupo modificado (b) no contenga ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo), estando cada uno de los pesos equivalentes de grupo funcional de dicho grupo modificado (a) y dicho grupo modificado (b) en el intervalo de 700 a 40.000 g/eq, y un iniciador (B) de polimerización por radicales,

en la que el iniciador (B) de polimerización por radicales está contenido en una cantidad de 0,1 a 20 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la cantidad total de la composición resinosa, y

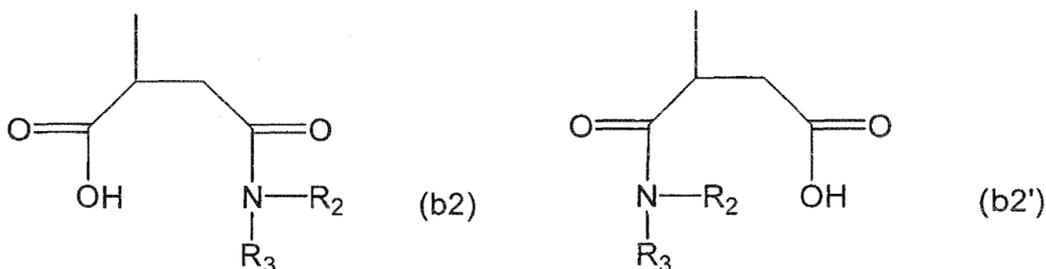
en la que el grupo modificado (b) es al menos un tipo seleccionado entre un monoéster de ácido dicarboxílico representado por la siguiente fórmula (b1) o (b1') y una monoamida de ácido dicarboxílico representada por la siguiente fórmula (b2) o (b2'),

[Quím. 1]



en la que R₁ es un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóico como parte de sí mismo y puede ser sustituido,

[Quím. 2]



en la que R_2 y R_3 son cada uno un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que no contiene ningún grupo (met)acrilóilico como parte de sí mismo y puede ser sustituido.

- 5
9. La composición resinosa curable reivindicada en la reivindicación 8 que, además, comprende un monómero (C) polimerizable por radicales que tiene un doble enlace entre átomos de carbono, en el que la proporción en masa [(A)/(C)] entre el caucho líquido modificado (A) a base de dieno y el monómero (C) está entre 0,01 y 100.
 10. Un producto curado obtenido a partir de la composición resinosa curable reivindicada en la reivindicación 8 o 9.
 11. Un adhesivo óptico que comprende la composición resinosa curable reivindicada en la reivindicación 8 o 9.