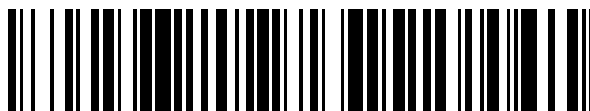


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 657 710**

51 Int. Cl.:

C08F 2/50 (2006.01)
C08F 2/38 (2006.01)
C07C 323/52 (2006.01)
C08L 33/08 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01)
C09D 4/06 (2006.01)
C08F 291/00 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.02.2011** **PCT/US2011/025153**
87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2011** **WO11119272**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2011** **E 11759867 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.11.2017** **EP 2550307**

54 Título: **Macro-fotoiniciadores y composiciones curables de los mismos**

30 Prioridad:

22.03.2010 US 316190 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.03.2018

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf , DE

72 Inventor/es:

WOODS, JOHN, G.;
COFFEY, RODERICK y
JACOBINE, ANTHONY, F.

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 657 710 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

Macro-fotoiniciadores y composiciones curables de los mismos

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a macro-fotoiniciadores que tienen estructura de cadena de polímero definida. Los macro-fotoiniciadores están terminados con restos de tiol y/o fotoiniciadores con grupo funcional hidroxilo. La presente invención también se refiere a composiciones curables (por ejemplo, fotocurables) que comprenden macro-fotoiniciadores de este tipo.

Antecedentes de la invención

Las composiciones que se polimerizan y/o reticulan por exposición a radiación actínica (por ejemplo, luz ultravioleta) se usan en una serie de aplicaciones, tales como revestimientos, adhesivos y la formación de artículos moldeados (por ejemplo, artículos con forma tridimensional, tales como juntas y lentes). Las composiciones de este tipo por lo general incluyen reactivos que tienen uno o más grupos etilénicamente insaturados que son radicalmente polimerizables. Por lo general los reactivos que tienen uno o más grupos etilénicamente insaturados que son radicalmente polimerizables no vuelven polimerizables por sí mismos por exposición a radiación actínica. A menudo se requiere la presencia de un iniciador que se activa por la exposición a la radiación actínica (por lo general denominado fotoiniciador). Después de la exposición a radiación actínica, el fotoiniciador genera uno o más radicales iniciadores que sirven para iniciar la polimerización de radicales de los reactivos radicalmente polimerizables de la composición.

Para conseguir un nivel suficiente de iniciación, por lo general se incluye un exceso de fotoiniciador en la composición curable. En muchas aplicaciones, la fotoiniciación se lleva a cabo en presencia de oxígeno, que inhibe la polimerización de radicales que requiere, por lo tanto, un aumento adicional en el nivel de fotoiniciador presente inicialmente dentro de la composición curable. Como tal, el material curado resultante por lo general incluye fotoiniciador residual.

Además de generar radicales iniciadores después de exposición a la radiación actínica, los fotoiniciadores por lo general también forman o generan coproductos no iniciadores que no inician la polimerización de radicales. El propio fotoiniciador, y los coproductos no iniciadores del mismo por lo general tienen pesos moleculares relativamente bajos, y como tal, a menudo se volatilizan y/o migran del producto curado resultante. La volatilidad y migración (o movilidad) de este tipo generalmente no es deseable debido, por ejemplo, a olores desagradables y/o contaminación relacionados de un material de matriz circundante (debido a la migración hacia adentro). Con las composiciones fotopolimerizables usadas en aplicaciones alimentarias o médicas, tales como adhesivos de envasado, la volatilización y movilidad del fotoiniciador residual y/o coproductos no iniciadores en la matriz de envasado es por lo general no deseable, ya que puede dar como resultado una contaminación de los materiales en contacto o contenidos dentro del envase (por ejemplo, artículos alimentarios o productos farmacéuticos).

Se han desarrollado fotoiniciadores poliméricos, que tienen pesos moleculares más elevados, en un intento de minimizar la volatilidad y/o migración asociadas a fotoiniciadores de peso molecular más bajo. Por lo general los fotoiniciadores poliméricos no son uniformes con respecto a, por ejemplo, la estructura de la cadena principal del polímero, los extremos terminales del polímero, y/o el peso molecular del polímero, que pueden conducir a propiedades y reactividades variables del fotoiniciador polimérico.

El documento WO99/62961 proporciona macrofotoiniciadores, que se obtienen mediante la polimerización de fotoiniciadores con grupos de transferencia de cadena. Los macrofotoiniciadores del documento '961 se pueden fotopolimerizar para proporcionar copolímeros de bloque.

El documento WO00/68218 proporciona compuestos fotoiniciadores que comprenden la adición de grupos de transferencia de cadena de tipo agente de fragmentación (AFA), macrofotoiniciadores, que se obtienen mediante la polimerización de monómeros en presencia de fotoiniciadores con dichos grupos de transferencia de cadena y la fotopolimerización de dichos macrofotoiniciadores proporciona copolímeros de bloque.

Degirmenci *et. al.* (Macromol. Chem. Phys. 2002, 203, n.º 10/11) describen la síntesis de macrofotoiniciadores de poliestireno bien definidos mediante polimerización de radicales por transferencia de átomos.

Durmaz *et. al.* (Polym. Int. 57:1182-1187, 2008) describen una síntesis de copolímeros de bloque mediante combinación de ATRP y procesos de fotoiniferter.

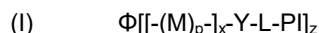
Durmaz *et. al.* (J. Polym. Sci. : Parte A: Polym. Chem. Vol. 45 423-428, 2007) describen poliestirenos terminados en ion N-alcoxi piridio: una ruta fácil para copolimerización del bloque fotoinducida.

Degirmenci *et. al.* (Macromolecules 2002, 35, 8265-8270) describen la síntesis y caracterización de macro-fotoiniciadores de poli(ϵ -caprolactona) y su uso en copolimerización de bloque.

Podría ser deseable desarrollar nuevos fotoiniciadores que tengan una volatilidad y/o migración reducidas o mínimas asociadas a los mismos. Además, podría ser deseable que los fotoiniciadores recién desarrollados de este tipo también tengan propiedades y reactividades consistentes.

Sumario de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un macro-fotoiniciador que comprende una estructura de cadena de polímero representada con la siguiente fórmula general (I),



en la que,

Φ se selecciona entre compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, compuestos de heteroarilo, compuestos de aralquilo, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, compuestos poliméricos, y mezclas de los mismos,

M es un resto de al menos un monómero radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado,

p representa un número promedio de restos de monómero que aparecen en un bloque de restos de monómero,

p, x, y z se seleccionan cada uno individualmente de modo que dicho macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400,

p es, independientemente para cada x, un número entero de 1 a 5000,

x es, independientemente para cada z, un número entero de 1 a 20,

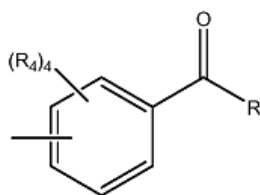
z de 1 a 10,

Y, independientemente para cada z, se selecciona entre S y O,

L, independientemente para cada z, es un enlace o un grupo de unión divalente, comprendiendo dicho grupo de unión divalente al menos un resto orgánico divalente y opcionalmente al menos un resto inorgánico divalente seleccionado entre -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, y combinaciones de los mismos, y

PI, independientemente para cada z, representa un resto fotoiniciador y dicho resto fotoiniciador se selecciona entre restos de antraquinona, restos de tioxantona, restos de triazina, restos de fluorenona, y restos fotoiniciadores representados con la siguiente fórmula general (II),

(II)



en la que, R es arilo, arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno y combinaciones de los mismos, cicloalquilo C₃-C₁₂ o -CR₁R₂R₃, en el que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, hidroxilo, arilo, arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno, y combinaciones de los mismos, hidroxilalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, y -C(O)-R₅ en el que R₅ es arilo o arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno y combinaciones de los mismos, y

R₄ en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal, o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂, y arilo,

y en la que dicho macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 50.000, y un índice de polidispersión inferior a 1,8.

Además de acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición curable que comprende: un macro-fotoiniciador como se ha descrito anteriormente; y al menos un reactivo que comprende al menos un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado.

También se proporciona, de acuerdo con la presente invención, un método para formar un artículo, que comprende: proporcionar la composición curable descrita anteriormente; y exponer la composición curable a radiación actínica en una cantidad al menos suficiente como para dar como resultado el curado de la composición curable y la formación del artículo (por ejemplo, una junta moldeada).

Además se proporciona, de acuerdo con la presente invención, un artículo (por ejemplo, una junta) que se forma por exposición de la composición curable descrita anteriormente a radiación actínica en una cantidad al menos suficiente como para dar como resultado el curado de la composición curable (es decir, que da como resultado la formación de una red de reticulación en 3 dimensiones que comprende enlaces covalentes).

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, a menos que se indique de otro modo, Los pesos moleculares, tales como "pesos moleculares medios en número", se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando patrones de polímero apropiados, tales como patrones de poli(metacrilato de metilo) (PMMA).

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "(met)acrilato" y términos similares, tales como "ésteres del ácido (met)acrílico" se refieren a acrilatos y/o metacrilatos.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "radiación actínica" se refiere a radiación electromagnética que es capaz de transformar un fotoiniciador desde una forma inactiva a una forma activa que es capaz de iniciar la polimerización de radicales, e incluye, pero no se limita a, luz infrarroja, luz visible, luz ultravioleta (UV), radiación por haz de electrones, y combinaciones simultáneas y/o secuenciales combinaciones de las mismas.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "fotoiniciador" y términos similares, tales como macro-fotoiniciador, se refieren a un material que se transforma desde una forma inactiva a una forma activa que es capaz de iniciar la polimerización de radicales después de exposición a radiación actínica.

Como se usa en el presente documento, el término "polímero" pretende hacer referencia a ambos homopolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de especies de un solo monómero, y copolímeros, es decir, polímeros preparados a partir de especies de dos o más monómeros.

A menos que se indique de otro modo, se debe entender que todos los intervalos desvelados en el presente documento incluyen todos y cada uno de los subintervalos incluidos en los mismos. Por ejemplo, se debería considerar que un intervalo indicado de "1 a 10" incluye todos y cada uno de los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos que comienzan con un valor mínimo de 1 o superior y terminan con un valor máximo de 10 o inferior, por ejemplo, de 1 a 6,1, de 3,5 a 7,8, de 5,5 a 10, etc.

Excepto en los ejemplos operativos, o cuando se indique de otro modo, se debe entender que todos los números que expresan cantidades, condiciones de reacción, etc., usados en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones que están modificados en todos los casos con el término "aproximadamente".

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 es una representación gráfica de una representación del módulo complejo G^* como una función del tiempo durante el curado con UV de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos D y E;
La Figura 2 es una representación gráfica del ángulo de fase con una función del tiempo durante el curado con UV de las composiciones de acuerdo con los Ejemplos D y E;
La Figura 3 es una representación gráfica de una representación de la Figura 1, que se centra en el periodo de tiempo poco después de la exposición inicial de las composiciones foto-curables a luz UV, y que además incluyen líneas tangentes proyectadas superpuestas sobre las curvas del módulo inicial;
La Figura 4(a) es una representación gráfica del análisis de cromatografía por exclusión de tamaño comparativo del terpolímero terminado con bromo intermedio (H) y el macro-fotoiniciador relacionado (I) del Ejemplo 4, en el que la respuesta del índice de refracción se representa como una función del tiempo; y
La Figura 4(b) es una representación gráfica del análisis de cromatografía por exclusión de tamaño comparativo del terpolímero terminado con bromo intermedio (H) y el macro-fotoiniciador relacionado (I) del Ejemplo 4, en el que la respuesta ultravioleta se representa como una función del tiempo.

Descripción detallada de la invención

Los macro-fotoiniciadores de la presente invención comprenden un resto de un iniciador, que en la fórmula (I) se designa con el símbolo Φ . El iniciador inicia la formación de al menos una porción del macro-fotoiniciador. Por lo general, el iniciador inicia la polimerización de monómeros polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados, y que es un iniciador de polimerización. En una realización de la presente invención, el iniciador inicia la polimerización de radicales controlada, e incluye un grupo transferible (por ejemplo, un grupo transferible por vía de radicales) como se discute con detalle adicional a continuación. El resto del iniciador, Φ , se selecciona entre compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, compuestos de heteroarilo, compuestos de aralquilo, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, compuestos poliméricos, y mezclas o combinaciones de los mismos. El resto del iniciador también se puede sustituir con grupos funcionales (por ejemplo, grupos oxiranilo, tales como grupos

glicidilo, o grupos de hidrógeno activo, tales como grupos hidroxilo, grupos amino primario, y grupos amino secundario).

Los ejemplos de compuestos alifáticos lineales o ramificados a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados (por ejemplo, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado); grupos alqueno C_2-C_{20} lineales o ramificados (por ejemplo, alqueno C_2-C_{10} lineal o ramificado); y grupos alquino C_2-C_{20} lineales o ramificados (por ejemplo, alquino C_2-C_{10} lineal o ramificado). Los grupos alquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, y decilo. Los grupos alqueno representativos incluyen, pero no se limitan a, vinilo, alilo, y propenilo. Los grupos alquino representativos incluyen, pero no se limitan a, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, las menciones de grupos en C_1-C_x lineales o ramificados, en los que x es mayor que el primer subíndice mencionado, tal como al menos 2 (por ejemplo, grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados), las menciones similares, tales como grupos en C_1-C_x lineales o ramificados, se refiere a grupos en C_1-C_x lineales (por ejemplo, grupos alquilo C_1-C_{20} lineales) y grupos en C_3-C_x ramificados (por ejemplo, grupos alquilo C_3-C_{20} ramificados). De forma análoga, como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, las menciones de grupos en C_2-C_y lineales o ramificados, en los que y es mayor que el primer subíndice mencionado tal como al menos 3 (por ejemplo, grupos alqueno C_2-C_{20} lineales o ramificados, o grupos alquino C_2-C_{20} lineales o ramificados), y menciones similares, tales como grupos en C_2-C_y lineales o ramificados, se prefieren a grupos en C_2-C_y lineales (por ejemplo, grupos alqueno C_2-C_{20} lineales, o grupos alquino C_2-C_{20} lineales), y grupos en C_3-C_y ramificados (por ejemplo, grupos alqueno C_3-C_{20} ramificados, o grupos alquino C_3-C_{20} ramificados).

Los ejemplos de compuestos cicloalifáticos a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos cicloalquilo C_3-C_{12} (por ejemplo, grupos cicloalquilo C_3-C_{10}). Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo.

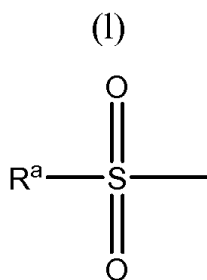
Los ejemplos de compuestos heterocíclicos a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos en heterocicloalquilo C_3-C_{12} (que tienen al menos un heteroátomo en el anillo cíclico). Los grupos heterocicloalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, tetrahidrofuranoilo, tetrahidropiranilo, y piperidinilo.

Los compuestos de arilo a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos arilo C_5-C_{18} (incluyendo grupos arilo poli cíclico) (por ejemplo, grupos arilo C_5-C_{10}). Los grupos arilo representativos incluyen, pero no se limitan a, grupos fenilo, naftilo, y antracenilo.

Los compuestos de heteroarilo a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos en heteroarilo C_5-C_{18} (que tienen al menos un heteroátomo en el anillo aromático, y que incluyen compuestos de heteroarilo policíclicos). Los heteroarilo representativos incluyen, pero no se limitan a, furanilo, piranilo, y piridinilo.

Los compuestos de aralquilo a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, grupos en aralquilo C_6-C_{24} (por ejemplo, grupos aralquilo C_6-C_{10}). Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero no se limitan a, bencilo (por ejemplo, $C_6H_5-CH_2-$), y fenetilo (por ejemplo, $C_6H_5-CH_2CH_2-$ y $C_6H_5-CH(CH_3)-$).

Los compuestos de sulfonilo, a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador, incluyen los representados con la siguiente fórmula general 1,



En general, en la fórmula (1), R^a se puede seleccionar entre hidrógeno, compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, compuestos de heteroarilo. Las clases y ejemplos de compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, y compuestos de heteroarilo incluyen los que se han descrito anteriormente. En una

realización, el compuesto de sulfonilo se selecciona entre metano sulfonilo (R^a siendo metilo) y p-toluenosulfonilo (R^a siendo p-toluenilo).

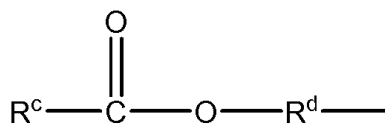
Los compuestos de sulfenilo a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen los representados con la siguiente fórmula general (m),



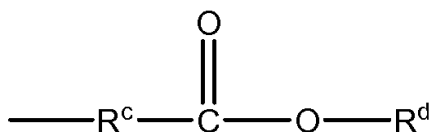
En general, en la fórmula (m), R^b se puede seleccionar a partir de compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, y compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, y compuestos de heteroarilo. Las clases y ejemplos de compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, y compuestos de heteroarilo incluyen los que se han descrito anteriormente. En una realización, el compuesto de sulfenilo se selecciona entre alquil C_1 - C_5 sulfenilo lineal o ramificado, cicloalquil C_3 - C_6 sulfenilo y benceno sulfenilo.

Los ésteres de ácidos carboxílicos a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen los representados con las siguientes fórmulas generales (n) y (o),

(n)



(o)



En general, en las fórmulas (n) y (o), R^c divalente y R^d divalente cada uno se puede seleccionar independientemente entre compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, compuestos de heteroarilo; y R^c monovalente de fórmula general (n) y R^d monovalente de fórmula general (o) cada uno se puede seleccionar adicionalmente entre hidrógeno. Las clases y ejemplos de compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, y compuestos de heteroarilo incluyen los que se han descrito anteriormente. Los ésteres de ácidos carboxílicos a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador, también incluyen diésteres de ácidos dicarboxílicos, tales como malonato de di(alquilo C_1 - C_6) y adipato de di(alquilo C_1 - C_6). Un ejemplo de un éster de un ácido carboxílico a partir del que se puede seleccionar el resto del iniciador incluye 2-isobutirato de alquilo C_1 - C_6 , por ejemplo, $-(CH_3CH_2)-CH-C(O)-O-(alquilo \ C_1-C_6)$.

Los compuestos poliméricos (incluyendo compuestos oligoméricos) a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, polímeros preparados mediante polimerización viva y no viva, y se pueden denominar restos de macroiniciadores, que se descubrirán con más detalles en el presente documento. Los ejemplos de compuestos poliméricos a partir de los que se puede seleccionar el resto del iniciador incluyen, pero no se limitan a, poliolefinas, poliestirenos, poli(met)acrilatos, poliacrilamidas, polimetacrilamidas, poli(N-vinilamidas), poli(acrilonitrilo), poliuretanos, poliésteres, poliéteres, y policarbonatos.

El resto M de la estructura de cadena de polímero presentará con la fórmula general (I) se obtiene a partir de al menos un monómero radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, "monómero radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado" y expresiones similares pretenden incluir monómeros de vinilo, monómeros alílicos, olefinas, y otros monómeros etilénicamente insaturados que son polimerizables por vía de radicales.

Las clases de monómeros de vinilo a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilatos, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, y ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, por "(met)acrilato" y términos similares se hace referencia tanto a metacrilatos como a acrilatos. Por lo general, el resto M se obtiene a partir de al menos uno de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo. Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo,

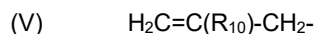
(met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo.

El resto M también se puede seleccionar entre monómeros que tengan más de un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado, tal como más de un grupo (met)acrilato, por ejemplo, anhídrido (met)acrílico, bis((met)acrilato) de dietilenglicol y tris((met)acrilato) de trimetilolpropano. El resto M también se puede seleccionar entre monómeros (por ejemplo, (met)acrilatos) de alquilo que contienen grupos transferibles por vía de radicales, que pueden actuar como monómeros de ramificación en procesos de polimerización de radicales controlada, por ejemplo, acrilato de 2-(2-bromopropionoxi)etilo.

Los ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, estireno, p-clorometilestireno, divinil benceno, vinil naftaleno, y divinil naftaleno. Los haluros de vinilo a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, acetato de vinilo, butirato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo, y benzoato de vinilo.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, por "olefina" y términos similares se hace referencia a hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen uno o más dobles enlaces, tal como los obtenidos por craqueo de fracciones de petróleo. Los ejemplos específicos de olefinas a partir de las que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, propileno, 1-buteno, 1,3-butadieno, isobutileno, y diisobutileno.

Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, por "monómero o monómeros alílicos" se hace referencia a monómeros que contienen grupo funcional alílico sustituido y/o no sustituido, es decir, uno o más radicales representados con la siguiente fórmula general V,



en el que R_{10} es hidrógeno, halógeno, o un grupo alquilo de C_1 a C_4 . Por lo general, R_{10} es hidrógeno o metilo y en consecuencia la fórmula general V representa el radical (met)alilo no sustituido. Los ejemplos de monómeros alílicos incluyen, pero no se limitan a, alcohol (met)alílico, (met)alil éteres, tales como metil (met)alil éter, ésteres de alilo de ácidos carboxílicos, tales como acetato de (met)alilo, butirato de (met)alilo, 3,4-dimetoxibenzoato de (met)alilo, y benzoato de (met)alilo.

Otros monómeros polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados a partir de los que se puede obtener M incluyen, pero no se limitan a, anhídridos cíclicos (por ejemplo, anhídrido maleico, anhídrido 1-ciclopenteno-1,2-dicarboxílico y anhídrido itacónico) ésteres de ácidos que están insaturados pero que no tienen insaturación α,β -etilénica, (por ejemplo, éster de metilo del ácido undecilénico), diésteres de ácidos dibásicos etilénicamente insaturados, (por ejemplo, maleato de dietilo, acrilonitrilo; metacrilonitrilo), N,N-di(alquil C_1 - C_6)-(met)acrilamidas, y N-vinilamidas.

El resto M también se puede obtener a partir de monómeros que tienen grupo funcional epoxi (es decir, epóxido u oxirano), proporcionando de este modo el macro-fotoiniciador con grupo funcional epoxi de cadena lateral. El grupo funcional epoxi de cadena lateral se puede usar para inmovilizar adicionalmente el macro-fotoiniciador dentro de una composición o artículo curados preparados a partir de una composición curable que contiene al macro-fotoiniciador, tal como se discutirá con detalles adicionales en el presente documento. Los ejemplos de monómeros con grupo funcional epoxi a partir de los que se puede obtener M, incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo, y alil glicidil éter. Como alternativa, el grupo funcional epoxi se puede incorporar en el macro-fotoiniciador mediante reacción posterior, tal como preparando un macro-fotoiniciador que tenga grupos hidroxilo de cadena lateral desde la estructura principal del polímero de la misma, y a continuación haciendo reaccionar al menos alguno de los grupos hidroxilo de cadena lateral con epiclorohidrina.

En una realización, el resto de monómero M se obtiene a partir de al menos uno de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo (por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de 2-metoxietilo y/o acrilato de n-butilo), monómeros aromáticos de vinilo (por ejemplo, estireno), haluros de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos, olefinas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, uno o más de N,N-di(alquil C_1 - C_6)-(met)acrilamidas, y mezclas de los mismos.

El subíndice p de la estructura general de la cadena de polímero representada con la fórmula (I) representa un número promedio de restos de monómero que aparecen en un bloque de restos de monómero (o un bloque M de restos). El subíndice x representa el número de segmentos de bloques M (es decir, x segmentos). El subíndice z representa el número de segmentos de cadena del polímero que se unen al resto del iniciador, O. El subíndice p puede ser cada uno el mismo o diferente para cada segmento x. El subíndice x puede ser igual o diferente para cada z (o segmento de cadena del polímero z). Por consiguiente cada segmento de cadena del polímero (o segmento de cadena del polímero z) que se une al resto iniciador O, puede ser igual o diferente, cuando z es mayor que 1.

El subíndice p es, independientemente para cada x, un número entero de 1 a 5000, o de 1 a 1000, o de 5 a 500, o de 10 a 200. En una realización, el subíndice p es, independientemente para cada x, un número entero de 2 a 20. El subíndice p puede ser, independientemente para cada z, un número entero de 1 a 20, o de 2 a 15, o de 3 a 10.

El subíndice z es igual al número de segmentos de cadena de polímero que se unen al resto iniciador O. Como tal, el subíndice z es al menos 1, y puede tener un amplio intervalo de valores. En el caso de polímeros de tipo peine o injerto, en los que por ejemplo, el resto iniciador O es un resto de un macroiniciador que tiene varios grupos radicalmente transferibles de cadena lateral, z puede tener un valor superior a 10, por ejemplo 50, 100, o 1000. Por lo general, z es inferior o igual al 10, tal como inferior o igual a 5. El subíndice z es de 1 a 10, o de 1 a 5. En una realización, el subíndice z es 1 o 2.

Con referencia adicional a la fórmula general (I), M representa uno o más tipos de restos de monómero, y p representa el número total promedio de restos M que se producen por bloque de restos M (bloque M) dentro de un segmento x. Dentro de cada segmento x, la porción $-(M)_p-$ de fórmula general (I) representa: (1) un homobloque de un solo tipo de resto M; (2) un bloque alternante de dos tipos de restos M; (3) un polibloque de dos o más tipos de restos M (por ejemplo, un bloque aleatorio de dos o más tipos de restos M); o (4) un bloque de gradiente de dos o más tipos de restos M.

Para fines de ilustración, cuando un bloque M se prepara a partir de, por ejemplo, 10 moles de metacrilato de metilo, la porción $-(M)_p-$ de fórmula general (I) representa (dentro de un segmento x) un homobloque de 10 restos de metacrilato de metilo. En el caso en el que el bloque M se prepara a partir de, por ejemplo, 5 moles de metacrilato de metilo y 5 moles de metacrilato de butilo, la porción $-(M)_p-$ de fórmula general (I) representa (dentro de un segmento x), dependiendo de las condiciones de preparación, como sabe alguien con una experiencia habitual en la materia: (a) un dibloque de 5 restos de metacrilato de metilo y 5 restos de metacrilato de butilo que tiene un total de 10 restos (es decir, $p = 10$); (b) un dibloque de 5 restos de metacrilato de butilo y 5 restos de metacrilato de metilo que tiene un total de 10 restos; (c) un bloque alternante de restos de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo que comienza con cualquiera de un resto de metacrilato de metilo o un resto de metacrilato de butilo, y que tiene un total de 10 restos; o (d) un bloque de gradiente de restos de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo que comienza con cualquiera de restos de metacrilato de metilo o restos de metacrilato de butilo, y que tiene un total de 10 restos.

Los subíndices p, x, y z cada uno independientemente se selecciona de modo que el macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400. El macro-fotoiniciador puede tener, por ejemplo, un peso molecular promedio en número de al menos 400, o al menos 500, o al menos 800, o al menos 1.500. El macro-fotoiniciador puede tener, por ejemplo, un peso molecular promedio en número inferior o igual a 500.000, o inferior o igual a 100.000, o inferior o igual a 80.000, o inferior o igual a 50.000, o inferior o igual a 35.000. El peso molecular promedio en número del macro-fotoiniciador puede variar entre cualquier combinación de estos valores superiores e inferiores, incluyendo los valores mencionados. Por ejemplo, el peso molecular promedio en número del macro-fotoiniciador puede ser: de 400 a 500.000; de 400 a 100.000; de 500 a 100.000; de 800 a 80.000; de 1.500 a 50.000; o de 1.500 a 35.000, incluyendo los valores mencionados.

El macro-fotoiniciador de la presente invención puede tener cualquier índice de polidispersión (PDI) adecuado. Por lo general, el macro-fotoiniciador tiene un PDI inferior o igual a 4,0, por ejemplo, inferior o igual a 3,5, o inferior o igual a 3,0. En una realización, el macro-fotoiniciador tiene un PDI inferior o igual a 2,5, o inferior o igual a 1,8 (por ejemplo, 1,5). Como se usa en el presente documento, y en las reivindicaciones, "índice de polidispersión" se determina a partir de la siguiente ecuación: (peso molecular promedio en peso (P_m) / peso molecular promedio en número (M_n)). Un polímero monodisperso tiene un PDI de 1,0. Además, como se usa en el presente documento, M_n y P_m se determinan a partir de cromatografía de permeación en gel usando patrones poliméricos apropiados, tales como patrones de poli(metilmecacrilato) (PMMA).

El símbolo L de la estructura de cadena de polímero representada con la fórmula general (I) es un enlace o un grupo de unión divalente que incluye al menos un resto divalente seleccionado entre uno o más restos orgánicos divalentes y/o uno o más restos inorgánicos divalentes. El grupo de unión divalente L puede incluir una pluralidad de restos orgánicos divalentes y una pluralidad de restos inorgánicos divalentes. Como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "restos/resto orgánico(s) divalente(s)" y expresiones similares, tales como "grupo(s) orgánico(s) divalente(s)" también se puede describir como "restos de hidrocarbilo divalente". Más particularmente, como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "restos/resto orgánico(s) divalente(s)" y expresiones similares, tales como "grupo(s) orgánico(s) divalente(s)" se refiere a alquileo C_1-C_{20} lineal o ramificado sustituido o sin sustituir, alquilenilo C_2-C_{20} lineal o ramificado sustituido o sin sustituir, cicloalquileo C_3-C_{10} sustituido o sin sustituir, heterocicloalquileo C_3-C_{10} sustituido o sin sustituir (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico), arileno sustituido o sin sustituir (por ejemplo, arilo C_6-C_{18} , que incluye grupos arileno policíclicos), heteroarileno sustituido o sin sustituir (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo o anillos de arileno cíclico).

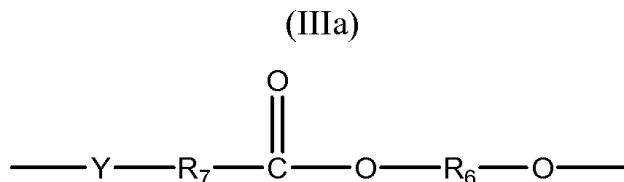
Con respecto a los restos orgánicos divalentes a partir de los que se puede seleccionar el grupo de unión divalente L, los ejemplos representativos y no limitantes de grupos alquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isopropileno (por ejemplo, -CH₂CH(CH₃)-), butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), isobutileno, sec-butileno, terc-butileno, pentileno, neopentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, y decileno. Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos alquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, vinileno (-CH=CH-) y propenileno (por ejemplo, -C(CH₃)=CH-). Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos alquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, etinileno (-C≡C-), propinileno (-C≡C-CH₂-), y butinileno (por ejemplo, -C≡C-CH(CH₂)-). Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos cicloalquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, ciclohexileno, y ciclooctileno. Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos heterocicloalquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, tetrahidrofuranileno, tetrahidropiranileno, y piperidinileno. Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos arileno divalentes incluyen, pero no se limitan a, fenileno, naftileno, y antracenileno. Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos heterogrupos arileno divalentes incluyen, pero no se limitan a, furanileno, piranileno, y piridinileno. Los ejemplos representativos y no limitantes de grupos aralquilenos divalentes incluyen, pero no se limitan a, bencileno y fenetileno.

El término "sustituido" con respecto a los diversos restos divalentes a partir de los que se puede seleccionar el resto orgánico divalente se refiere a que al menos uno de los hidrógenos que se pueden sustituir del resto orgánico divalente está sustituido con otro grupo. Por ejemplo, un grupo alquilenos C₁-C₂₀ sustituido puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre grupos alquilenos, grupos alquilenos, grupos cicloalquilenos, grupos heterocicloalquilenos, grupos arileno, y grupos heteroarileno. Los ejemplos de sustituyentes de los restos orgánicos divalentes sustituidos incluyen, pero no se limitan a, grupos alquilenos (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo), grupos alquilenos (por ejemplo, vinilo, alilo y propenilo), grupos alquilenos (por ejemplo, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo), grupos cicloalquilenos (por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo), grupos heterocicloalquilenos (por ejemplo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo, y piperidinilo), grupos arileno (por ejemplo, fenilo, bifenilo, naftilo, y antracenilo), grupos aralquilenos (por ejemplo, bencilo y fenetilo), y grupos heteroarileno (por ejemplo, furanilo, piranilo, y piridinilo), grupos halo o halógeno (por ejemplo, cloro, bromo, fluoro e yodo), cetonas (por ejemplo, hidrocarbilo cetonas), ésteres del ácido carboxílico (por ejemplo, carboxilatos de hidrocarbilo), hidroxilo, tiol, grupos amino (por ejemplo, -NH₂), éteres (por ejemplo, hidrocarbilo éteres), tio éteres (por ejemplo, hidrocarbilo tio éteres), y combinaciones de los mismos.

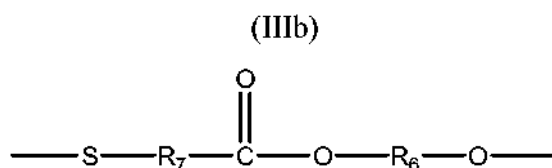
El término "sin sustituir" con respecto a los diversos restos divalentes a partir de los que se puede seleccionar el resto orgánico divalente se refiere a que ninguno de los hidrógenos que se pueden sustituir del resto orgánico divalente está sustituido con otro grupo (por ejemplo, un halógeno).

El grupo de unión divalente L del macro-fotoiniciador representado por la fórmula general (I), se selecciona entre, por ejemplo, al menos uno de: -O-; -C(O)-; -C(O)-O-; -O-C(O)-O-; y combinaciones de los mismos. Los ejemplos adicionales de grupos de unión inorgánicos divalentes a partir de los que se puede seleccionar el grupo de unión divalente L, incluyen, pero no se limitan a: -C(O)-NH-; -NH-C(O)-O-; -NH-C(O)-S-; -NH-C(S)-O-; y -NH-C(S)-S-.

El símbolo Y de fórmula general (I) representa: un grupo o azufre (S), y más particularmente, una unión sulfuro (o unión sulfuro divalente) es decir, -S-; o un grupo oxígeno (O), y más particularmente una unión éter (es decir, -O-). En una realización de la presente invención, la combinación de la unión divalente, -Y-, y el grupo de unión divalente L, -L- (es decir, -Y-L-) se puede representar con la siguiente fórmula general (IIIa),



En la fórmula general (IIIa), R₆ es un resto orgánico divalente, y R₇ es un enlace o un resto orgánico divalente. Los restos orgánicos divalentes a partir de los que se puede seleccionar independientemente cada uno de R₆ y R₇ incluyen los restos orgánicos divalentes como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto al grupo de unión divalente L de general fórmula (I). En una realización en particular, Y es S y -Y-L- de fórmula general (I) es en consecuencia -S-L-, y la combinación de la unión sulfuro divalente, -S-, y el grupo de unión divalente L, -L- (es decir, -S-L-) se puede representar con la siguiente fórmula general (IIIb),

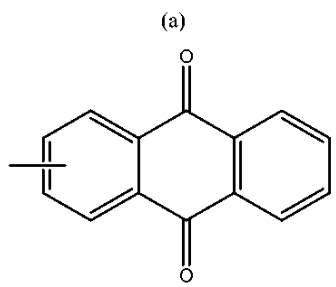


En la fórmula general (IIIb), R₆ y R₇ son como se ha descrito con respecto a la fórmula general (IIIa).

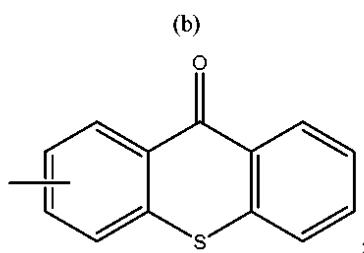
- 5 Los restos orgánicos divalentes a partir de los que cada uno de R₆ y R₇ se puede seleccionar independientemente incluyen, por ejemplo, alquilenos C₁-C₂₀ lineal o ramificado sustituido o sin sustituir, alquenilenos C₂-C₂₀ lineal o ramificado sustituido o sin sustituir, alquinilos C₂-C₁₀ lineal o ramificado sustituido o sin sustituir, cicloalquilenos C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir, heterocicloalquilenos C₃-C₁₀ sustituido o sin sustituir (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico), arilenos sustituido o sin sustituir (por ejemplo, arilo C₆-C₁₈, que incluye grupos arileno policíclicos), heteroarilenos sustituido o sin sustituir (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo o anillos de arileno cíclico).
 10 Los términos sustituidos y sin sustituir son como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto al grupo de unión divalente L de fórmula (I).

- 15 En una realización, R₆ y R₇ de fórmula general (III) cada uno se selecciona independientemente entre alquilenos C₁-C₆ lineal o ramificado divalente. Los ejemplos de grupos alquilenos C₁-C₆ lineal o ramificado divalente A partir de los que cada uno de R₆ y R₇ se puede seleccionar independientemente, incluyen, pero no se limitan a, metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isopropileno (por ejemplo, -CH₂CH(CH₃)-), butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), isobutileno, sec-butileno, terc-butileno, pentileno, neopentileno, y hexileno.

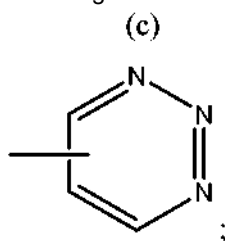
- 20 El símbolo PI de fórmula general (I) representa un resto de un fotoiniciador. El resto del fotoiniciador (PI) comprende un resto fotoactivo. El resto fotoiniciador se puede seleccionar entre, por ejemplo, restos de antraquinona, por ejemplo, representados con la siguiente fórmula general (a),



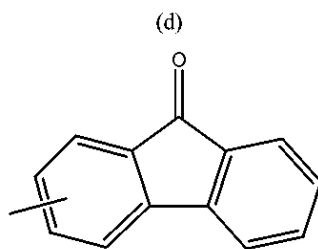
- 25 restos de tioxantona, por ejemplo, representados con la siguiente fórmula general (b),



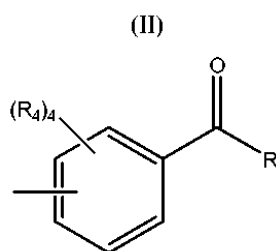
- 30 restos de triazina, por ejemplo, representados con la siguiente fórmula general (c),



y
 restos de fluorenona, por ejemplo, representados con la siguiente fórmula general (d),



Además, el resto fotoiniciador PI se puede seleccionar a partir de restos fotoiniciadores representados con la siguiente fórmula general (II),



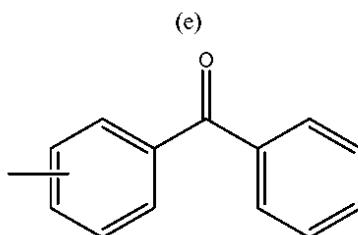
Con el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II), R puede ser: arilo; arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo e/o yodo) y combinaciones de los mismos; cicloalquilo C₃-C₁₂ opcionalmente sustituido con al menos un sustituyentes seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo e/o yodo), hidroxilo y combinaciones de los mismos; o -CR₁R₂R₃.

Los ejemplos de grupos arilo a partir de los que se puede seleccionar R incluyen, pero no se limitan a, fenilo, bifenilo, naftilo, y antraceno. Los ejemplos de grupos alquilo C₁-C₂₀ que pueden ser sustituyentes de los grupos arilo, incluyen pero no se limitan a, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo, e icosano. Los ejemplos de cicloalquilos C₃-C₁₂ a partir de los que se puede seleccionar R de fórmula general (II) incluyen, pero no se limitan a, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo, ciclonoilo, ciclodecilo, cicloundecilo, y ciclododecilo. Por lo general, los cicloalquilos a partir de los que se puede seleccionar R incluyen ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloheptilo.

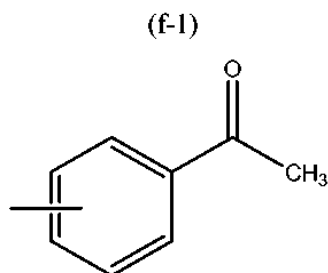
Cada uno de los grupos R₁, R₂, y R₃ de -CR₁R₂R₃, de R de fórmula general (II), se puede seleccionar de forma individual e independiente a partir de: hidrógeno; hidroxilo; arilo; arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno, y combinaciones de los mismos; hidroxilalquilo C₁-C₂₀; alcoxi C₁-C₂₀; cicloalquilo C₃-C₁₂; y -C(O)-R₅ en el que R₅ es arilo o arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno, y combinaciones de los mismos. Los grupos arilo y sustituyentes alquilo de los mismos, y grupos cicloalquilo se pueden seleccionar entre las clases y ejemplos como se ha descrito anteriormente con respecto a R. Los grupos hidroxilalquilo C₁-C₂₀ a partir de los que se puede seleccionar de forma independiente R₁, R₂, y R₃, pueden tener uno o más grupos hidroxilo, que se pueden situar de forma lateral solos o de forma terminal en el grupo alquilo. Los grupos alcoxi C₁-C₂₀ a partir de los que se puede seleccionar R₁, R₂, y R₃ de forma independiente, pueden incluir uno o más oxígenos de éter, y por lo general un oxígeno de éter.

Los grupos R₄ de fórmula general (II) se pueden seleccionar en cada caso independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂, y arilo. Los grupos alquilo, cicloalquilo, Y arilo se pueden seleccionar entre las clases y ejemplos como se ha descrito anteriormente con respecto a R.

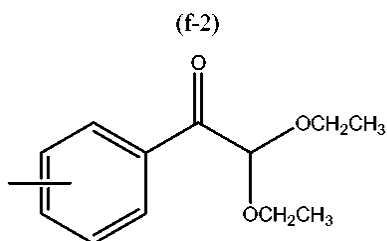
Para fines de ilustración no limitante, cuando R₄ es hidrógeno, y R es fenilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de benzofenona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (e),



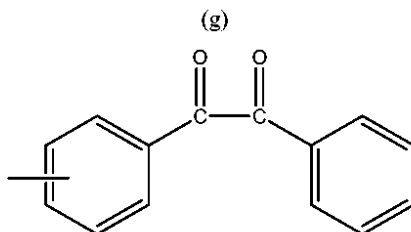
Cuando, por ejemplo, R_4 es hidrógeno, y R es metilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de acetofenona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (f-1),



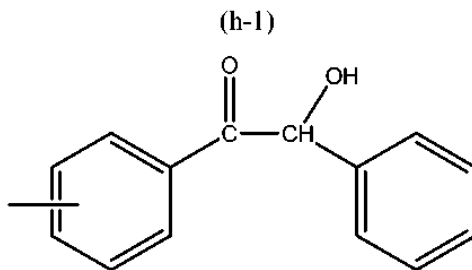
Cuando, por ejemplo, R_4 es hidrógeno, y R es $CR_1R_2R_3$ en el que R_1 es hidrógeno, y R_2 y R_3 son cada uno etoxi ($-OCH_2CH_3$), el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de dietoxi acetofenona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (f-2),



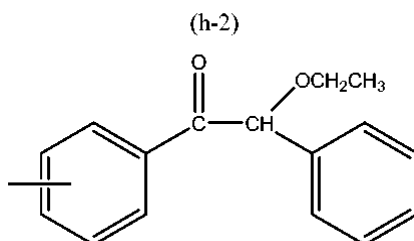
Cuando, por ejemplo, R_4 es hidrógeno, y R es $-C(O)-R_5$ y R_5 es fenilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de bencilo, que se puede representar con la siguiente fórmula general (g),



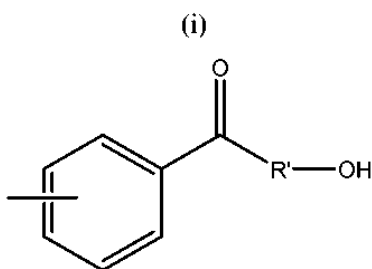
Para fines de ilustración no limitante adicional, cuando R_4 es hidrógeno, y R es un resto de alcohol bencílico, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de benzoína, que se puede representar con la siguiente fórmula general (h-1),



Cuando R_4 es hidrógeno, y R es $CR_1R_2R_3$ en la que R_1 es hidrógeno, y R_2 es fenilo y R_3 es etoxi ($-OCH_2CH_3$), el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de etil benzoína éter, que se puede representar con la siguiente fórmula general (h-2),



0 Por ejemplo, cuando R_4 es hidrógeno, y R es un grupo hidroxil alquilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de hidroxilalquilfenona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (i),

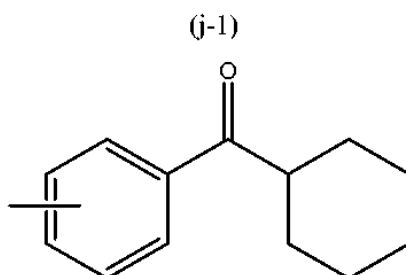


5

El grupo R' de fórmula general (i) es un grupo alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, tal como metilo o etilo.

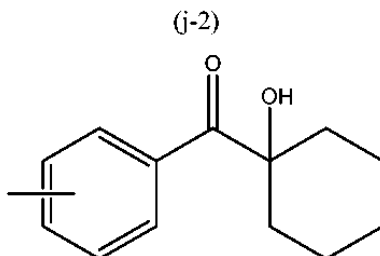
10

Además, cuando R_4 es hidrógeno, y R es ciclohexilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de fenil-ciclohexil cetona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (j-1),



15

Cuando R_4 es hidrógeno, y R es 1-hidroxiciclohexilo, el resto fotoiniciador representado con la fórmula general (II) es un resto de fenil-1-hidroxiciclohexil cetona, que se puede representar con la siguiente fórmula general (j-2),



20

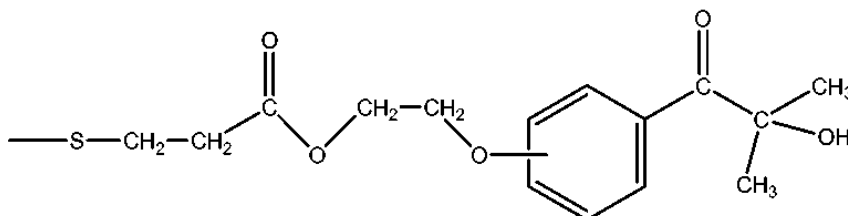
En una realización, el resto fotoiniciador se representa con la fórmula general (II), y R de la misma es $-CR_1R_2R_3$, en el que R_1 se selecciona entre hidrógeno o hidroxilo, R_2 y R_3 cada uno se selecciona independientemente entre alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado, y R_4 en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, y alquilo C_1 - C_{20} lineal o ramificado.

25

En una realización más, el resto fotoiniciador se representa con la fórmula general (II), y R de la misma es $-CR_1R_2R_3$, en el que R_1 es hidroxilo, R_2 y R_3 cada uno de se selecciona independientemente entre alquilo C_1 - C_6 lineal o ramificado (por ejemplo, metilo), y R_4 es hidrógeno. Además, la unión divalente representada por $-Y-L-$ de fórmula general (I) se representa con la fórmula general (IIIa), en la que R_6 y R_7 cada uno se selecciona independientemente entre alquileno C_1 - C_6 lineal o ramificado divalente (por ejemplo, etileno).

El resto fotoiniciador, en una realización, se representa con la fórmula general (II), y R de la misma es $-CR_1R_2R_3$, en el que R_1 es hidroxilo, R_2 y R_3 son cada uno metilo, y R_4 es hidrógeno. Además, la unión divalente representada por $-Y-L-$ de fórmula general (I) se representa con la fórmula general (III), en la que R_6 y R_7 son cada uno etileno. En esta realización, Y de fórmula general (I) es S (azufre), y la porción $-Y-L-PI$ del macro-fotoiniciador representada con la fórmula general (I), se puede representar con la siguiente fórmula general (k),

(k)



El macro-fotoiniciador se puede preparar mediante cualquier método de polimerización adecuado. En una realización, el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada. Los métodos de polimerización de radicales controlada incluyen, pero no se limitan a, polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP), polimerización por transferencia de un solo electrón (SETP), transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT), y polimerización mediada con nitróxido (NMP).

Cuando el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada, tal como ATRP o SETP, El iniciador por lo general incluye un grupo transferible (por ejemplo, un grupo radicalmente transferible), que puede ser un grupo halo (haluro o halógeno). El grupo halo (haluro o halógeno) se puede seleccionar entre flúor, cloro, bromo, e/o yodo. Por lo general, el grupo halo se selecciona entre cloro y/o bromo, y más habitualmente bromo. El resto del iniciador, Φ de fórmula (I), está libre de grupo transferible. Además, el subíndice z de fórmula general (I) es de 1 al número total promedio de grupos radicalmente transferibles originalmente presentes en el iniciador. Por ejemplo, cuando el iniciador se selecciona entre 2,5-dihalo adipato de di(alquilo C_1-C_6), que tiene dos grupos halo radicalmente transferibles, z de fórmula (I) es 2.

La polimerización de radicales controlada, tal como ATRP, se describe generalmente como "polimerización viva", es decir, una polimerización con crecimiento de cadena que se propaga esencialmente sin transferencia de cadena y esencialmente sin terminación de cadena. El peso molecular de un polímero preparado mediante polimerización de radicales controlada se puede controlar mediante la estequiometría de los reactivos, es decir, la concentración inicial de monómero(s) e iniciador(es). Además, la polimerización de radicales controlada también proporciona polímeros definen características que incluyen, por ejemplo, distribuciones de peso molecular estrechas, por ejemplo, valores de PDI inferiores a 2,5, y estructura de cadena de polímero bien definida, por ejemplo, copolímeros de bloque y copolímeros alternantes.

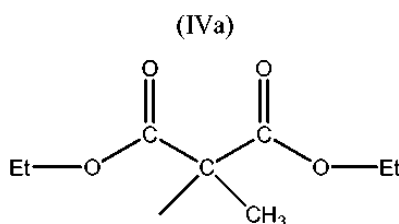
Para fines de ilustración de los procesos de polimerización de radicales controlada, el proceso ATRP se describirá con detalles adicionales. Por lo general se puede describir que el proceso ATRP comprende: polimerizar uno o más monómeros radicalmente polimerizables en presencia de un sistema de iniciación; formar un polímero; y aislar el polímero formado. El sistema de iniciación por lo general incluye: un iniciador que tiene un átomo o un grupo o radicalmente transferible; un compuesto de metal de transición, es decir, un catalizador, que participa en un ciclo redox reversible con el iniciador; y un ligando que se coordina con el compuesto de metal de transición.

Como se ha discutido anteriormente en el presente documento, los iniciadores usados en métodos de polimerización de radicales controlada, tales como ATRP, por lo general, tienen al menos un grupo radicalmente transferible (por ejemplo, un grupo halo), y el resto del iniciador (por ejemplo, representado con Φ en la fórmula (I)) está libre de grupo radicalmente transferible. El resto del iniciador se puede seleccionar entre compuestos poliméricos. Cuando el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada, como iniciadores se pueden usar compuestos poliméricos (incluyendo compuestos oligoméricos) que tienen uno o más grupos radicalmente transferibles, y en el presente documento se denominan "macroiniciadores". Los ejemplos de macroiniciadores incluyen, pero no se limitan a, poliestireno preparado mediante polimerización catiónica y que tiene un haluro terminal, por ejemplo, cloruro, y un polímero de acrilato de 2-(2-bromopropionoxi) etilo, y uno o más (met)acrilatos de alquilo, por ejemplo, acrilato de butilo, preparados mediante polimerización de radicales no viva convencional. Los macroiniciadores se pueden usar en procesos de radicales controlados, tales como los procesos ATRP y SETP, para preparar polímeros de injerto, tales como, copolímeros de bloque injertados y copolímeros de tipo peine.

En una realización de la presente invención, el iniciador se selecciona más particularmente entre halometano, metilendihalo, haloforma, tetrahaluro de carbono, haluro de metanosulfonilo, haluro de p-toluenosulfonilo, haluro de metanosulfenilo, haluro de p-toluenosulfenilo, haluro de 1-feniletilo, éster de alquilo C_1-C_6 del ácido 2-halo-

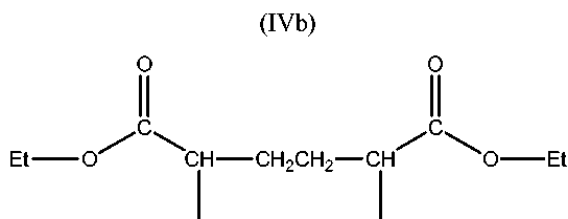
carboxílico C₁-C₆, p-halometilostireno, mono-hexaquis(alfa-halo-alquil C₁-C₆)benceno, malonato de di(alquil C₁-C₆)-2-halo-2-metilo, 2-haloisobutirato de alquilo C₁-C₆, 2,5-dihaloadipato de di(alquilo C₁-C₆), y mezclas de los mismos.

Cuando el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada, tal como ATRP, el resto del iniciador, Φ de fórmula (I) por lo general está: libre del grupo o grupos radicalmente transferibles del iniciador; y unido al macro-fotoiniciador a (o a través de) la posición en la que el grupo radicalmente transferibles se unió anteriormente. Para fines de ilustración no limitante, cuando el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada, tal como ATRP, y el iniciador es malonato de dietil-2-bromo-2-metilo, el resto del iniciador Φ de fórmula (I), que está libre del grupo bromo transferible, se puede representar con la siguiente fórmula general (IVa),



El resto de malonato de dietil-2-metilo representado con la fórmula (Iva) se une al macro-fotoiniciador en la posición 2 del mismo.

Para fines de ilustración no limitante adicional, cuando el macro-fotoiniciador se prepara por polimerización de radicales controlada, tal como ATRP, y el iniciador es 2,5-dibromoadipato de dietilo, el resto del iniciador Φ de fórmula (I), que está libre de los grupos bromo transferibles, se puede representar con la siguiente fórmula general (IVb),



El resto de 2,5-adipato de dietilo representado con la fórmula (IVb) está unido a dos segmentos de cadena de polímero separados en las posiciones 2 y 5 del mismo, y de forma correspondiente z de fórmula (I) es 2.

Los catalizadores que se pueden usar en la preparación ATRP del macro-fotoiniciador de la presente invención, incluyen cualquier compuesto de metal de transición que pueda participar en un ciclo redox con el iniciador y la cadena de polímero creciente. El compuesto de metal de transición por lo general se selecciona de modo que no forme enlaces directos de carbono-metal con la cadena del polímero. Los catalizadores de metal de transición útiles para preparar de la preparación ATRP del macro-fotoiniciador de la presente invención se pueden representar con la siguiente fórmula general VI,



En la fórmula (VI) TM es el metal de transición, n es la carga formal en el metal de transición que tiene un valor de 0 a 7, y X es un contraión o componente unido de forma covalente. Los ejemplos de metales de transición adecuados (TM) incluyen, pero no se limitan a, Cu, Fe, Au, Ag, Hg, Pd, Pt, Co, Mn, Ru, Mo, Nb, y Zn. Los ejemplos de contraiones adecuados (X) incluyen, pero no se limitan a, halógeno, hidróxido, oxígeno, alcoxi C₁-C₆, ciano, cianato, tiocianato, y azido. En una realización, el metal de transición es Cu(I) y el contraión X es un halógeno (por ejemplo, cloruro). Los catalizadores de metal de transición se pueden seleccionar entre haluros de cobre, por ejemplo, Cu(I)Cl. El catalizador de metal de transición puede contener, en una realización, una cantidad pequeña, por ejemplo, 1 por ciento en moles, de un conjugado redox, por ejemplo, Cu(II)Cl₂ cuando se usa Cu(I)Cl.

Los ligandos que se pueden usar para preparar el macro-fotoiniciador de la presente invención mediante ATRP, incluyen, pero no se limitan a, compuestos que tienen uno o más átomos de nitrógeno, oxígeno, fósforo, y/o azufre, que se pueden coordinar con el compuesto catalizador de metal de transición, por ejemplo, a través de enlaces sigma y/o pi. Las clases de ligandos útiles, incluyen, pero no se limitan a, piridinas y bupiridinas no sustituidas y sustituidas, porfirinas, criptandos, éteres corona (por ejemplo, 18-corona-6), poliaminas (por ejemplo, etilendiamina y N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina PMDETA), glicoles (por ejemplo, alquilen glicoles, tales como etilenglicol), monóxido de carbono, y monómeros de coordinación (por ejemplo, estireno, acrilonitrilo y (met)acrilatos de

hidroxialquilo). Una clase de ligandos que se puede usar en la preparación ATRP del macro-fotoiniciador incluyen las bipyridinas sustituidas (por ejemplo, 4,4'-dialquil-bipiridilos).

Para preparar el macro-fotoiniciador de la presente invención por ATRP, las cantidades y proporciones relativas de iniciador, compuesto de metal de transición, y ligandos son aquellas para las que ATRP se realiza de la manera más eficaz. La cantidad de iniciado usada puede variar ampliamente y por lo general está presente en el medio de reacción en una concentración de 10^{-4} moles/litro (M) a 3 M, por ejemplo, de 10^{-3} M a 10^{-1} M. Dado que el peso molecular del macro-fotoiniciador se puede relacionar directamente con las concentraciones relativas de iniciador y monómero(s), la proporción molar de iniciador con respecto a monómero es un factor importante en la preparación del polímero. La proporción molar de iniciador con respecto a monómeros por lo general está en el intervalo de 10^{-4} :1 a 0,5:1, por ejemplo, de 10^{-3} :1 a 10^{-2} :1.

Para preparar el macro-fotoiniciador de la presente invención por ATRP, la proporción molar de compuesto de metal de transición con respecto a iniciador por lo general está en el intervalo de 100:de 1 a 10:1, por ejemplo, de 0,1:1 a 5:1. La proporción molar de ligando con respecto a compuesto de metal de transición por lo general está dentro del intervalo de 0,001:1 a 100:1, por ejemplo, de 0,2:1 a 10:1.

El macro-fotoiniciador de la presente invención se puede preparar en ausencia de disolvente, es decir, por medio de un proceso de polimerización en volumen. Por lo general, el macro-fotoiniciador se prepara en presencia de un disolvente, por lo general agua y/o un disolvente orgánico. Las clases de disolventes orgánicos útiles incluyen, pero no se limitan a, ésteres de ácidos carboxílicos, éteres, éteres cíclicos, alcanos C_5 - C_{10} , cicloalcanos C_5 - C_8 , disolventes de hidrocarburo aromático, disolventes de hidrocarburo halogenado, amidas, nitrilos, sulfóxidos, sulfonas, cetonas y mezclas de los mismos. También se pueden usar disolventes supercríticos, tales como CO_2 , alcanos C_1 - C_4 y fluorocarbonos. Una clase más habitual de disolventes son los disolventes de hidrocarburo aromático, por ejemplo, xileno, y disolventes aromáticos mixtos tales como los disponibles en el mercado en Exxon Chemical America con el nombre comercial SOLVESSO.

El macro-fotoiniciador, cuando se prepara por ATRP, por lo general se prepara a una temperatura de reacción dentro del intervalo de 25 °C a 140 °C (por ejemplo, de 50 °C a 100 °C) y una presión dentro del intervalo de 101 kPa a 10 MPa, normalmente a temperatura ambiente. La polimerización de radicales por transferencia de átomos por lo general se completa en menos de 24 horas (por ejemplo, entre 1 y 8 horas).

Cuando el macro-fotoiniciador se prepara en presencia de un disolvente, el disolvente se puede retirar opcionalmente después de que se haya formado el polímero, mediante medios apropiados como lo saben las personas con una experiencia habitual en la materia (por ejemplo, destilación al vacío). Como alternativa, el polímero se puede retirar por precipitación del disolvente, filtrar, lavar, secar de acuerdo con métodos conocidos. Después de la retirada, o separación, del disolvente, el macro-fotoiniciador (o precursor de polímero del mismo) por lo general Tiene un contenido de sólidos (tal como se mide mediante colocación de 1 gramo de muestra en un horno a 110 °C, o una temperatura superior, durante 60 minutos) de al menos un 95 por ciento, y por lo general al menos un 98 por ciento, en peso basándose en el peso total de polímero.

Antes de uso en las composiciones curables de la presente invención, el catalizador de metal de transición ATRP y su ligando asociado por lo general se separan o retiran del macro-fotoiniciador. La retirada del catalizador ATRP se consigue usando métodos conocidos, incluyendo, por ejemplo, la adición de un agente de unión a catalizador a la mezcla del polímero, disolvente y catalizador, seguido de filtración. Los ejemplos de agentes de unión a catalizador adecuados incluyen, pero no se limitan a, alúmina, sílice, arcilla, o una combinación de las mismas. Una mezcla del polímero, disolvente, y catalizador ATRP se puede pasar a través de un lecho de agente de unión a catalizador. Como alternativa, el catalizador ATRP se puede oxidar *in situ* y retener en (o con) el macro-fotoiniciador.

El macro-fotoiniciador puede tener una arquitectura del polímero total seleccionada entre arquitectura de polímero lineal, arquitectura de polímero ramificada, arquitectura de polímero hiperramificada, arquitectura de polímero en estrella, arquitectura de polímero de injerto, y combinaciones o mezclas de las mismas. El término arquitectura de polímero total (o arquitectura total) se refiere a la estructura en 3 dimensiones del macro-fotoiniciador o porciones del mismo. Por lo general, el macro-fotoiniciador tiene sustancialmente arquitectura de polímero lineal. La forma, o arquitectura total, del polímero se puede controlar mediante la elección del iniciador y los monómeros usados en su preparación. Los macro-fotoiniciadores lineales se pueden preparar (por ejemplo, a través de ATRP) usando iniciadores que tengan uno o dos grupos radicalmente transferibles, por ejemplo, malonato de dietil-2-halo-2-metilo y α,α' -dicloroxileno. Los macro-fotoiniciadores ramificados se pueden preparar usando monómeros de ramificación, es decir, monómeros que contienen grupos radicalmente transferibles o más de un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado, tal como acrilato de 2-(2-bromopropionoxi)etilo, p-clorometilestireno, y bis(metacrilato) de dietilenglicol. Los macro-fotoiniciadores hiperramificados se pueden preparar aumentando la cantidad de monómero de ramificación usado.

Los marco-fotoiniciadores que tienen una arquitectura de polímero en estrella se pueden preparar usando iniciadores que tengan tres o más grupos radicalmente transferibles (por ejemplo, hexakis(bromometil)benceno). Como sabe el experto en la materia, los polímeros en estrella se pueden preparar mediante métodos de núcleo-ramificación o

ramificación-núcleo. En el método de núcleo-ramificación, el polímero en estrella se prepara mediante polimerización de monómeros en presencia del iniciador polifuncional (por ejemplo, hexakis(bromometil)benceno). Las cadenas de polímero, o ramificaciones, de composición y arquitectura similares crecen fuera del núcleo iniciador, en el método de núcleo-ramificación.

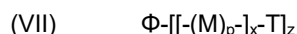
En el método de ramificación-núcleo, las ramificaciones se preparan por separado a partir del núcleo y opcionalmente pueden tener diferentes composiciones, arquitectura, peso molecular, y PDI. Las ramificaciones pueden tener, por ejemplo, diferentes restos fotoiniciadores. Después de la preparación de las ramificaciones, éstas se unen al núcleo. Por ejemplo, las ramificaciones se pueden preparar por ATRP usando grupos funcionales glicidilo. Estas ramificaciones se pueden unir a continuación a un núcleo que tenga tres o más grupos hidrógeno activos que son reactivos con epóxidos (por ejemplo, grupos ácido carboxílico o hidroxilo). El núcleo puede ser una molécula, Tal como ácido cítrico, o un polímero en estrella de núcleo-ramificación preparado por ATRP y que tiene grupos que contienen hidrógeno reactivo terminal (por ejemplo, grupos ácido carboxílico, tiol, o hidroxilo). Los grupos hidrógeno reactivo del núcleo pueden reaccionar con el resto del iniciador funcional de glicidilo.

Un ejemplo de un núcleo preparado por métodos ATRP que se puede usar como un núcleo en un polímero en estrella de ramificación-núcleo se describe como sigue a continuación. En la primera etapa, 6 moles de metacrilato de metilo se polimerizan en presencia de un mol de 1,3,5-tris(bromometil)benceno. En la segunda etapa, 3 moles de metacrilato de 2-hidroxietilo se alimentan a la mezcla de reacción. Tres ramificaciones preparadas mediante ATRP viva de composición variable o equivalente, y cada una conteniendo un solo grupo epóxido (por ejemplo, el resto de un iniciador funcional epóxido) se pueden conectar al núcleo terminado con hidroxilo por reacción entre los grupos hidroxilo del núcleo y el grupo epóxido de cada una de las ramificaciones. Después unir las ramificaciones al núcleo, la polimerización ATRP de las ramificaciones unidas de este modo opcionalmente puede continuar de forma adicional.

Los macro-fotoiniciadores en forma de polímeros de injerto se pueden preparar usando un macroiniciador, como se ha descrito anteriormente en el presente documento. Por lo general, el macroiniciador usado para formar un polímero de injerto, por ATRP, tiene una pluralidad de grupos radicalmente transferibles laterales. Se puede describir adicionalmente que los macro-fotoiniciadores en forma de polímeros de injerto tienen arquitectura de polímero total de tipo peine.

El macro-fotoiniciador puede tener una arquitectura de estructura principal (es decir, la colocación de los restos o unidades de monómero a lo largo de la estructura principal del polímero) seleccionada entre arquitectura de la cadena principal de homopolímeros, arquitectura de la cadena principal de copolímero aleatorio, arquitectura de la cadena principal de copolímeros de bloque, y arquitectura de la cadena principal de copolímeros de gradiente. Estas diversas arquitecturas de la cadena principal se han discutido y se han descrito anteriormente en el presente documento con respecto a la porción $-(M)_p-$ de fórmula general (I).

Cuando se prepara mediante polimerización de radicales controlada, tal como ATRP o SETP, el macro-fotoiniciador se puede preparar en dos etapas. En la primera etapa, la polimerización de radicales controlada se realiza y da como resultado la formación de un polímero intermedio representado con la siguiente fórmula general (VII),



En la fórmula (VII), los símbolos, Φ , M, p, x, y z tienen los mismos significados que se han descrito anteriormente en el presente documento con respecto a la fórmula (I). El símbolo T en la fórmula (VII) representa un resto del grupo radicalmente transferible del iniciador, que por lo general es un grupo halo (por ejemplo, bromo). El polímero intermedio representado con la fórmula (VII) a continuación reacciona con un fotoiniciador con grupo funcional tiol representado con la siguiente fórmula general (VIII),



En la fórmula (VIII), -YH representa un grupo tiol (-SH) o un grupo hidroxilo (-OH), y L y PI tienen los mismos significados que se han descrito anteriormente en el presente documento, por ejemplo, con respecto a la fórmula (I).

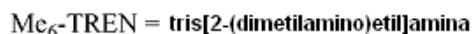
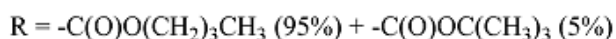
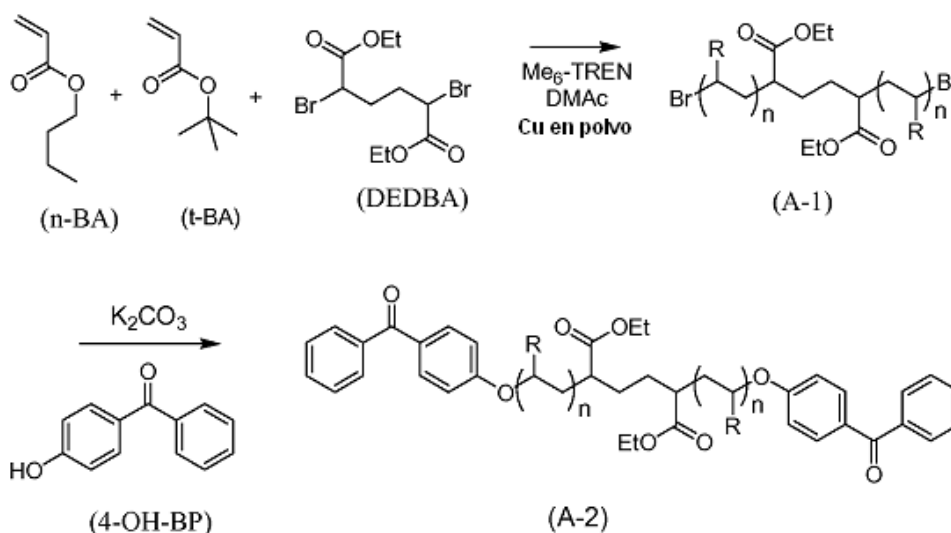
La reacción entre el polímero intermedio representado con la fórmula (VII) y el fotoiniciador con grupo funcional tiol o grupo funcional hidroxilo (por ejemplo, fenol funcional) representado con la fórmula (VIII) se puede realizar de acuerdo con los métodos de S_N2 reconocidos en la técnica. En la reacción entre los mismos, y cuando Y es S, el grupo halo terminal (T) del polímero intermedio representado con la fórmula (VII) está sustituido con el grupo tiol del fotoiniciador con grupo funcional tiol representado con la fórmula (VIII), dando como resultado la formación de una unión sulfuro y de forma correspondiente el macro-fotoiniciador de la presente invención representado por la fórmula (I), en la que Y es S. Como alternativa, cuando Y es O, el grupo halo terminal (T) del polímero intermedio representado con la fórmula (VII) está sustituido con el grupo hidroxilo del fotoiniciador con grupo funcional hidroxilo representado con la fórmula (VIII), dando como resultado la formación de una unión éter y de forma correspondiente el macro-fotoiniciador de la presente invención representado con la fórmula (I), en la que Y es O. En una realización, cuando Y de fórmula (VIII) es O, el grupo hidroxilo (-OH) de la misma se une a un grupo aromático (por ejemplo, L, o

directamente a PI cuando L es un enlace), tal como un grupo fenilo (en cuyo caso el grupo hidroxilo de fórmula (VIII) se puede denominar grupo hidroxilo aromático, tal como un grupo fenol).

El polímero intermedio representado con la fórmula (VII) se puede tratar para retirar, por ejemplo, componentes iniciadores (por ejemplo, catalizador de cobre) y/o co-productos resultantes del proceso de polimerización de radicales controlada. Como alternativa, la retirada de los componentes iniciadores y/o co-productos resultantes del proceso de polimerización de radicales controlada se puede realizar después de la reacción de sustitución posterior (por ejemplo, reacción S_N2) que da como resultado la formación del macro-fotoiniciador de la presente invención, por ejemplo como se representa con la fórmula (I).

La preparación de macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención que están terminados con un resto de un fotoiniciador con grupo funcional tiol (por ejemplo, en el que Y de fórmulas (I) y (VIII) es S) se describe con más detalle en los ejemplos. Los macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención que están terminados con un resto de un fotoiniciador con grupo funcional hidroxilo (por ejemplo, en el que Y de fórmulas (I) y (VIII) es O) se puede preparar de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica. Con fines de ilustración no limitante, la preparación de un macro-fotoiniciador de acuerdo con la presente invención que está terminado con un resto de un fotoiniciador con grupo funcional hidroxilo generalmente se puede describir como sigue a continuación con referencia al siguiente Esquema de Síntesis A.

Esquema de Síntesis A



En una primera etapa, un compuesto intermedio de poliacrilato terminado con bromo (A-1) se puede preparar usando un método de polimerización por transferencia de un solo electrón. Por ejemplo, una mezcla de acrilato de n-butilo (n-BA) y acrilato de t-butilo (t-BA) que tiene una proporción molar de 20 a 1 (por ejemplo, 128 g; 1,0 mol de acrilato total), tris[2-(dimetilamino)etil]amina (Me_6-TREN) (por ejemplo, 0,037 g; 0,161 milimoles), cobre en polvo (por ejemplo, 0,20 g; tamaño de partícula < 10 μm) y *meso*-2,5-dibromadipato de dietilo (DEDBA) (por ejemplo, 1,16 g; 3,23 milimoles) se polimerizar hasta una conversión de un 100 % de monómeros de acrilato en dimetilacetamida ($DMAc$), con agitación continua y con una extracción con nitrógeno en un recipiente de reacción adecuado (por ejemplo, un matraz de vidrio de fondo redondo). Se puede usar una proporción de monómeros de acrilato con respecto a disolvente de 1 a 2. El compuesto intermedio de poliacrilato terminado con bromo (A-1) puede tener cualquier peso molecular adecuado, tal como un peso molecular promedio en número de 40.000, tal como se podría determinar de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica (por ejemplo, como se describe con detalles adicionales en el Ejemplo 2 en el presente documento). El compuesto intermedio de poliacrilato terminado con bromo (A-1) se puede tratar de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica (por ejemplo, pasando la solución de polímero a través de un lecho de alúmina neutra para retirar el cobre en polvo y las sales de cobre disueltas).

En una segunda etapa, el compuesto intermedio de poliacrilato terminado con bromo (A-1) se puede convertir en el macro-fotoiniciador (A-2) por sustitución de los grupos bromo terminales con un fotoiniciador con grupo funcional hidroxilo, tal como 4-hidroxibenzofenona (4-OH-BP). Por ejemplo, bajo luz no actínica, tal como luz de color amarillo,

se puede añadir carbonato potásico (por ejemplo, 1,173 g; 8,50 milimoles) y 4-hidroxibenzofenona (por ejemplo, 1,40 g; 7,10 milimoles) a la solución de polímero que contiene el compuesto intermedio de poliacrilato terminado con bromo (A-1), y la mezcla se puede calentar y mantener a 50 °C durante 6 horas. La solución resultante por lo general se filtra y el disolvente se retira a presión reducida para proporcionar el macro-fotoiniciador (A-2) de acuerdo con la presente invención, que se puede describir de manera general como un poli(acrilato de *n*-butilo-co-*t*-acrilato de butilo) terminado con di-benzofenona.

La presente invención también se refiere a composiciones curables que incluyen: (a) al menos un macro-fotoiniciador como se ha descrito anteriormente en el presente documento con referencia a la fórmula (I); y (b) al menos un reactivo que tiene al menos un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado, tal como, uno o más (met)acrilatos de alquilo C₁-C₂₀. La composición curable de la presente invención se cura por exposición a radiación actínica. Como tal, las composiciones curables de la presente invención se pueden denominar composiciones fotocurables.

El reactivo puede incluir un monómero seleccionado entre monómeros de vinilo, monómeros alifáticos, olefinas, y combinaciones de los mismos, en cada caso que tienen al menos al menos un (por ejemplo, 1, 2, o más) grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado. Los monómeros de vinilo, monómeros alifáticos, y olefinas del reactivo se pueden seleccionar entre las clases y ejemplos de monómeros como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a los monómeros a partir de los que se prepara el macro-fotoiniciador.

En una realización, el reactivo de la composición curable incluye monómeros que tienen al menos dos grupos polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados, por ejemplo 2, 3 o 4 grupos polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados. Los monómeros que tienen al menos dos grupos polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados se pueden seleccionar entre clases y ejemplos de los mismos reconocidos en la técnica. En una realización, los monómeros de la composición curable, que tienen al menos dos grupos polimerizables por vía de radicales etilénicamente insaturados (por ejemplo, monómeros polifuncionales) se seleccionan entre polioles funcionales de (met)acrilato. Los polioles pueden ser monoméricos (por ejemplo, alquilen glicoles, tales como alquilen C₂-C₆ glicoles), oligoaméricos (por ejemplo, di, tri, o tetra alquilen glicoles), o poliméricos (por ejemplo, poliéteres con grupo funcional hidroxilo, tales como polietilén éter, y que politetrahidrofurano). Por ejemplo, el monómero polifuncional se puede seleccionar entre: di(met)acrilato de etilenglicol; di(met)acrilato de propilenglicol; di(met)acrilato de dietilenglicol; di(met)acrilato de dipropilenglicol; de di(met)acrilato trietilenglicol; di(met)acrilato de tripropilenglicol; di(met)acrilato de tetraetilenglicol; di(met)acrilato de tetrapropilenglicol; tri(met)acrilato de trimetilolpropano; y tetra(met)acrilato de pentaeritritol.

En una realización, el monómero del reactivo incluye, además o como alternativa a un monómero polifuncional, al menos uno de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos, olefinas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N,N-di(alquil C₁-C₆)-(met)acrilamida y combinaciones, y/o mezclas de dos o más de los mismos, que En cada caso se preparan como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a los monómeros a partir de los que se prepara el macro-fotoiniciador.

En una realización más de la presente invención, la composición curable es una composición de tiol-eno curable. Las composiciones de tiol-eno curables de acuerdo con la presente invención por lo general incluyen: (a) al menos un macro-fotoiniciador como se ha descrito anteriormente en el presente documento con referencia a la fórmula (I); (b) al menos un reactivo que tiene al menos un grupo etilénicamente insaturado que es radicalmente polimerizable, que se puede seleccionar entre las clases y ejemplos de monómeros que se han descrito anteriormente en el presente documento; y (c) un material con grupo funcional tiol que tiene al menos un grupo tiol. Aunque no se pretende quedar ligado por teoría alguna, y basándose en las evidencias disponibles, se cree que las composiciones de tiol-eno se polimerizan (o curan) por medio de un mecanismo de crecimiento en etapas sean radicales, en lugar de con un mecanismo de crecimiento de cadena. Las composiciones de tiol-eno de acuerdo con la presente invención pueden tener propiedades ópticas deseables, tales como claridad óptica y aumento de los índices de refracción, y como tal, se pueden usar como adhesivos en el montaje de componentes ópticos (por ejemplo, lentes oftálmicas y no oftálmicas, incluyendo lentes fotocromáticas). El macro-fotoiniciador puede estar presente en la composición de tiol-eno en cualquier cantidad adecuada, por ejemplo, de un 5 a un 80 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición de tiol-eno.

Con las composiciones de tiol-eno de la presente invención, el reactivo etilénicamente insaturado (b) por lo general tiene al menos dos (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o 6) grupos etilénicamente insaturados, y experimenta una auto polimerización mínima o sustancialmente ninguna (por ejemplo, sustancialmente ninguna polimerización de radicales al igual que entre los grupos etilénicamente insaturados). El material con grupo funcional tiol (c) por lo general tiene al menos dos (por ejemplo, 2, 3, 4, 5 o 6) grupos tiol. En una realización, la proporción molar de grupos etilénicamente insaturados del reactivo etilénicamente insaturado (b) y los grupos tiol del material con grupo funcional tiol (c) por lo general es sustancialmente equivalente (por ejemplo, sustancialmente de 1 a 1). El reactivo etilénicamente insaturado (b) y el material con grupo funcional tiol (c) puede estar presente en las composiciones de tiol-eno de la presente invención en cualquier cantidad adecuada. En una realización, el reactivo etilénicamente insaturado (b) y el material con grupo funcional tiol (c) están presentes en las composiciones de tiol-eno de la

presente invención en una cantidad combinada de un 20 a un 95 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición de tiol-eno.

El reactivo etilénicamente insaturado (b) de las composiciones de tiol-eno de la presente invención puede tener grupos etilénicamente insaturados seleccionados entre los que se han discutido anteriormente en el presente documento, por ejemplo: alquenos (u olefinas), tales como divinil benceno; olefinas cíclicas (por ejemplo, cicloocteno); éteres etilénicamente insaturados (por ejemplo, vinil éteres y/o propenil éteres); grupos alilo; alquinos (o acetilenos); olefinas policíclicas (por ejemplo, norbornenos); y combinaciones de los mismos. En una realización, el reactivo etilénicamente insaturado (b) de la composición de tiol-eno incluye trietil trazina triona. Además de incluir reactivos etilénicamente insaturados experimentan una autopolimerización mínima o sustancialmente ninguna, El reactivo (b), de la composición de tiol-eno, opcionalmente puede incluir de forma adicional reactivos etilénicamente insaturados que si se experimentan autopolimerización, tal como, por ejemplo, materiales con grupos funcionales de (met)acrilato, como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Los ejemplos de monómeros de olefina polifuncional a partir de los que se puede seleccionar el reactivo etilénicamente insaturado (b) de la composición de tiol-eno incluyen, pero no se limitan a: divinil benceno, por ejemplo, 1,2-divinil benceno, 1,3-divinil benceno, 1,4-divinil benceno y mezclas de isómeros estructurales de divinil benceno; diisopropenil benceno, por ejemplo, 1,2-diisopropenil benceno, 1,3-diisopropenil benceno, 1,4-diisopropenil benceno y mezclas de isómeros estructurales de diisopropenil benceno; trivinil benceno, por ejemplo, 1,2,4-trietenil benceno, 1,3,5-trietenil benceno y mezclas de isómeros estructurales de trivinil benceno; divinil naftaleno, por ejemplo, 2,6-dietenil naftaleno, 1,7-dietenil naftaleno, 1,4-dietenil naftaleno y mezclas de isómeros estructurales de divinil naftaleno; derivados de divinil benceno sustituidos con halógeno, diisopropenil benceno, trivinil benceno y divinil naftaleno, por ejemplo, 2-cloro-1,4-dietenil benceno; y mezclas de los monómeros aromáticos de este tipo.

El material con grupo funcional tiol (c) de las composiciones de tiol-eno se puede seleccionar a partir de materiales conocidos con grupo funcional tiol, tales como, mercaptoacetatos, polidisulfuros, olefinas mercaptanizadas y epóxidos mercaptanizados. Los ejemplos de materiales con grupo funcional tiol que se pueden incluir en las composiciones de tiol-eno de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-tiodietanotiol, tetraquis(3-mercaptopropionato) de pentaeritritol, tetraquis(2-mercaptoacetato) de pentaeritritol, tris(3-mercaptopropionato) de trimetilolpropano, tris(2-mercaptoacetato) de trimetilolpropano, 4-mercaptometil-3,6-ditia-1,8-octanoditiol, 4-terc-butil-1,2-bencenoditiol, 4,4'-tiodibencenotiol, bencenoditiol, di(2-mercaptoacetato) de etilenglicol, di(3-mercaptopropionato) de etilenglicol, di(2-mercaptoacetato) de polietilenglicol, di(3-mercaptopropionato) de polietilenglicol y mezclas de los monómeros de politiol de este tipo.

En una realización, y con fines de ilustración no limitante, una composición de tiol-eno de acuerdo con la presente invención incluye: al menos un macro-fotoiniciador como se ha descrito anteriormente en el presente documento con referencia a la fórmula (I); reactivo etilénicamente insaturado (b) que incluye trietil triazina triona; y material con grupo funcional tiol (c) que incluye tetramercaptopropionato de pentaeritritol.

Las composiciones curables de la presente invención se pueden preparar con métodos reconocidos en la técnica. Por ejemplo, el macro-fotoiniciador, reactivo, y cualquier componente opcional, tal como aditivos y disolventes, se mezclan juntos en cualquier orden en un recipiente adecuado (por ejemplo, un recipiente de acero inoxidable) mediante medios de mezcla adecuados, tal como un impulsor. Para evitar el sobrecalentamiento de la composición curable (que puede conducir a una polimerización prematura), el recipiente puede estar equipado con una camisa de intercambio de calor a través de la que se puede pasar de manera controlable un líquido enfriado.

Las cantidades relativas de los componentes (por ejemplo, macro-fotoiniciador y reactivo) de la composición curable de la presente invención se pueden seleccionar para proporcionar un producto curado a partir de los mismos que tenga propiedades físicas deseables, tales como dureza, flexibilidad, y resistencia. Por lo general, la proporción de peso de macro-fotoiniciador (a) con respecto a reactivo (b), en ausencia de material con grupo funcional tiol (c), es de 9:1 a 1:9, por ejemplo, de 7:1 a 1:7 o de 5:1 a 1:5 (por ejemplo, 2,5:1 o 2,3:1).

Además del macro-fotoiniciador, reactivo y material con grupo funcional tiol opcional, la composición curable de la presente invención puede incluir opcionalmente componentes adicionales, tales como fotoiniciadores (que son otros distintos del macro-fotoiniciador de la presente invención, es decir, fotoiniciadores adicionales), estabilizantes, disolventes, modificadores del flujo, y agentes de resistencia.

Los fotoiniciadores adicionales que se pueden incluir en las composiciones curables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, fotoiniciadores disponibles en el mercado en Ciba-Geigy Corp., Tarrytown, N.Y. con los nombres comerciales "IRGACURE" y "DAROCUR". Los ejemplos de los fotoiniciadores adicionales de este tipo incluyen, pero no se limitan a, "IRGACURE" 184 (1-hidroxiciclohexil fenil cetona), 907 (2-metil-1-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino propan-1-ona), 369 (2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona), 500 (la combinación de 1-hidroxi ciclohexil fenilo cetona y benzofenona), 651 (2,2-dimetoxi-2-fenilo acetofenona), 1700 (la combinación de óxido de bis(2,6-dimetoxi-benzoil-2,4,4-trimetil pentil) fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona), y 819 [óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil)fenil fosfina]. Los ejemplos adicionales de fotoiniciadores adicionales incluyen, pero no se limitan a, "DAROCUR" 1173 (2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano) y 4265 (la combinación de óxido de 2,4,6-

trimetilbenzoildifenil-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona). También se pueden usar fotoiniciadores adicionales que se activan por exposición a la luz visible (por ejemplo, luz de color azul), tales como, dl-canforquinona e "IRGACURE" 784DC. Las combinaciones de dos o más de los fotoiniciadores adicionales de este tipo también se pueden usar en las composiciones curables de la presente invención.

5 Las clases adicionales de fotoiniciadores adicionales incluyen, piruvatos de alquilo, tales como piruvatos de metilo, etilo, propilo, y butilo, y piruvatos de arilo, tales como fenilo, bencilo, y derivados apropiadamente sustituidos de los mismos.

10 Los ejemplos de fotoiniciadores adicionales que, en particular, se activan por exposición a luz ultravioleta y/o luz visible, incluyen, pero no se limitan a, 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (por ejemplo, "IRGACURE" 651), y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propano (por ejemplo, "DAROCUR" 1173), óxido de bis(2,4,6-trimetil benzoil)fenil fosfina (por ejemplo, "IRGACURE" 819), y la combinación de fotoiniciador ultravioleta/visible de óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-tri-metilpentil) fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (por ejemplo, "IRGACURE" 1700), así como, el
15 fotoiniciador visible bis(m, 5, 2, 4-ciclopentadien-1-il) -bis[2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil]titanio (por ejemplo, "IRGACURE" 784DC).

Las composiciones curables de la presente invención se pueden formular de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica para que tengan propiedades de flujo deseables, tales como viscosidad baja, viscosidad media, viscosidad
20 elevada, o propiedades de flujo tixotrópico. Los ejemplos de codificadores del flujo que se pueden añadir a las composiciones curables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, (met)acrilatos de polimetilo y sílices ahumadas. Por ejemplo, en aplicaciones en las que es deseable que la composición curable en un pequeño hueco (por ejemplo, de 2,5 micrómetros o inferior) entre sustratos que no se van a unir entre sí, por lo general es deseable una viscosidad baja. Cuando están libres de agentes espesantes y/o modificadores de la viscosidad reconocidos en
25 la técnica, las composiciones curables de la presente invención por lo general tienen una viscosidad baja (por ejemplo, de 1 a 500 mPa.s a 25 °C).

Las formulaciones de viscosidad media (por ejemplo, de 500 a 5000 mPa.s a 25 °C) pueden ser más apropiadas en aplicaciones en las que es deseable un control del flujo más elevado, tal como la unión en conjunto de partes
30 poliméricas moldeadas. Las formulaciones de viscosidad elevada (por ejemplo, de 5000 a 5.000.000 mPa.s a 25 °C) pueden ser más apropiadas en aplicaciones que implican sustratos porosos y/o sustratos con huecos más grandes (por ejemplo, con un tamaño superior a 12 micrómetros).

Las composiciones curables de la presente invención se pueden hacer tixotrópicas (por ejemplo, en forma de una pasta tixotrópica) a través de la adición de cargas orgánicas en polvo que tienen un tamaño de partícula de 2 a 200 micrómetros tal como se enseña en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.105.715 (Gleave) o
35 espesadas con una resina de copolímero o terpolímero para mejorar la resistencia al pelado tal como se enseña en el documento de Patente de Estados Unidos N.º 4.102.945 (Gleave), cuyas divulgaciones de cada una se incorporan por la presente en el presente documento por referencia.

40 La resistencia de las composiciones curables de la presente invención a la degradación térmica a temperaturas elevadas puede aumentar mediante la inclusión de antioxidantes, tales como compuestos fenólicos.

Los materiales de caucho elastoméricos reconocidos en la técnica se pueden incluir en las composiciones curables
45 de la presente invención con fines de mejorar la resistencia de los productos curados preparados a partir de los mismos, tal como lo sabe un experto en la materia. Los anhídridos reconocidos en la técnica se pueden incluir en las composiciones curables de la presente invención con fines de mejorar la resistencia en caliente de los productos curados preparados a partir de los mismos, tal como lo sabe un experto en la materia.

50 La presente invención también se refiere a un método para curar una composición curable, que incluye: (a) proporcionar una cantidad de la composición curable (por ejemplo, sobre un sustrato); y (b) someter o exponer la composición curable a radiación actínica, realizando de ese modo el curado de la misma.

La composición curable de la presente invención puede ser una composición adhesiva curable. Cuando se usa como
55 un adhesivo, la cantidad de composición curable proporcionada debería ser suficiente como para curar y formar una unión adecuada a las superficies del sustrato entre las que se aplica. Por ejemplo, la aplicación de la composición curable se puede conseguir distribuyendo la composición de una manera en gotas, o como una corriente de líquido, se puede aplicar con cepillo, se puede sumergir, y similares, para formar una película fina. La aplicación de la composición curable puede depender de la capacidad de flujo o viscosidad de la composición. Con ese fin, en la
60 composición se pueden incluir modificadores de la viscosidad, como se ha descrito anteriormente. La composición curable se puede aplicar a ciertas porciones de la superficie del sustrato, o sobre todo el sustrato del sustrato que se va a unir, dependiendo de la aplicación en particular.

La composición curable de la presente invención puede ser una composición de moldeo curable. Cuando se usa
65 para formar un artículo moldeado, tal como un artículo con una forma moldeada, la composición curable por lo general se introduce (por ejemplo, se inyecta) en un molde. El molde por lo general está adaptado para permitir la

exposición de la composición curable que permanece en el mismo a la radiación actínica. Por ejemplo, el molde puede estar equipado con una ventana que es transparente a la radiación actínica. La composición curable se expone a la radiación actínica entras que se encuentra en el molde, y se permite su curado. El molde por lo general está abierto y el artículo moldeado (por ejemplo, una junta o lente, tal como una lente óptica) se retira del mismo.

La radiación actínica, usada para curar las composiciones curables de la presente invención, se puede seleccionar, por ejemplo, entre luz ultravioleta, luz visible, haz de electrones, rayos X, radiación infrarroja, y combinaciones de los mismos. Por lo general, la radiación actínica es luz ultravioleta. Las fuentes de luz ultravioleta incluyen, por ejemplo, lámparas "H", "D", "V", "tX", "M", y "A", lámparas de arco de mercurio, y lámparas de arco de xenón (por ejemplo, incluyendo las disponibles en el mercado en Loctite Corporation, Rocky Hill, CN, Fusion UV Curing Systems, Buffalo Grove, IL, o Spectroline, Westbury, NY). Las fuentes de luz ultravioleta útiles adicionales incluyen: radiación ultravioleta generada con microondas; fuentes de luz solar; y fuentes de luz fluorescente. Se pueden usar reflectores y/o filtros en conjunto con la radiación actínica, para fines de enfoque de la radiación emitida sobre o en la composición curable, o seleccionando una región en particular del espectro electromagnético. De forma análoga, la radiación actínica se puede generar directamente de una manera continua o de una manera intermitente con el fin de minimizar el grado de acumulación de calor.

La intensidad de la radiación actínica, número de exposiciones, y periodo de duración (o tiempo) de las exposiciones a la radiación actínica se puede seleccionar de forma individual o en cualquier combinación con el fin de conseguir un grado de curado deseable, que por lo general es un curado completo de la composición curable. Con respecto al ajuste de la intensidad de la radiación actínica, la lámpara usada debería tener una tasa de potencia de al menos 100 vatios por pulgada (al menos 40 vatios por cm), con una tasa de potencia de al menos 300 vatios por pulgada (al menos 120 vatios por cm) siendo particularmente deseable. Además, dado que el macro-fotoiniciador de la presente invención se puede diseñar con el fin de desplazar la longitud de onda dentro del espectro de radiación electromagnética en el que se produce el curado, puede ser deseable usar una fuente de radiación electromagnética que tenga propiedades o variables (por ejemplo, longitud de onda, distancia, y similares) que se puedan ajustar fácilmente y de manera controlable.

Durante el proceso de curado, la composición curable se expone a una fuente de radiación actínica que emite una cantidad de energía (por ejemplo, medida en unidades de KJ/m^2) determinada mediante parámetros que incluyen: el tamaño, tipo y geometría de la fuente; la duración de la exposición a la radiación electromagnética; la intensidad de la radiación (y la porción de radiación emitida dentro de la región apropiada para realizar el curado); la absorbancia de la radiación electromagnética mediante cualquier material que intervenga, tal como sustratos; y la distancia a la que la composición curable se encuentran desde la fuente de radiación actínica.

Para realizar el curado, la fuente de radiación actínica puede permanecer estacionaria mientras que la composición curable pasa a través de su ruta. Como alternativa, un sustrato revestido con la composición curable puede permanecer estacionario mientras que la fuente de radiación actínica pasa sobre el mismo o alrededor del mismo para completar la transformación de la composición curable en productos de reacción. Además como alternativa, ambos se pueden atravesar entre sí, o ambos pueden permanecer estacionarios, con la condición de que la composición curable tiene expuesta a la radiación actínica un periodo de tipo suficiente para realizar el curado.

Los ejemplos de sistemas de curado disponibles en el mercado que se pueden usar para curar las composiciones curables de la presente invención incluyen, pero no se limitan a: la cámara de curado con ultravioleta "ZETA" 7200 o 7400 (Loctite Corporation, Rocky Hill, CN); Sistemas de Curado con UV de Fusión F-300 B (Fusion UV Curing Systems, Buffalo Grove, IL); Sistema de Curado con UV de Hanovia (Hanovia Corp., Newark, NJ); Modelo B-100 de Luz de color negro (Spectroline, Westbury, NY); y Sistema de Curado con UV Pulsada con RC500 A (Xenon Corp., Woburn, MA). En las composiciones curables de la presente invención se puede usar una cámara de UV Sunlighter con lámparas de vapor de mercurio de baja intensidad y una plataforma giratoria.

Cuando se usa para formar una película, tal como una película adhesiva, o revestimiento, la composición curable de la presente invención se aplica por lo general a la superficie de un sustrato. Los sustratos a los que se puede aplicar la composición curable son numerosos. Los sustratos a los que se pueden aplicar las composiciones curables de la presente invención, pueden incluir materiales orgánicos (por ejemplo, polímeros orgánicos), materiales inorgánicos (por ejemplo, cerámicas y/o vidrio de sílice), metales (por ejemplo, acero, tal como acero enrollado en frío), y combinaciones de los mismos. Si la composición curable se intercala entre dos sustratos, al menos uno de los sustratos por lo general es transparente a la radiación actínica usada para realizar el curado de los mismos. Los ejemplos de materiales de polímero orgánico incluyen materiales acrílicos, epoxis, poliolefinas, policarbonatos, polisulfonas (por ejemplo, poliéter sulfona), acetatos de polivinilo, poliamidas, poliéterimidas, poliimidas y derivados, y copolímeros de los mismos con los que se puede mezclar o formar compuestos con aditivos reconocidos en la técnica para ayudar en la capacidad de procesamiento o para modificar las propiedades físicas y características del material a usar como un sustrato. Los ejemplos de copolímeros, que se pueden usar como sustratos incluyen acrilonitrilo-butadieno-estireno, estireno-acrilonitrilo celulosa, copoliésteres aromáticos basados en los tereftálico, p,p-dihidroxibifenilo y ácido p-hidroxibenzoico, polialquilenos (tal como polibutileno o polietileno) tereftalato, polimetil penteno, óxido o sulfuro de polifenileno, poliestireno, poliuretano, cloruro de polivinilo, y similares. A menudo se usan polímeros orgánicos, incluyendo los copolímeros orgánicos que son capaces de transmitir la radiación actínica.

Con fines de ilustración no limitante, un sustrato que tiene la composición curable aplicada sobre el mismo. Se puede colocar dentro de un aparato de curado con radiación actínica, tal como la cámara de curado con ultravioleta "ZETA" 7200, equipado con una fuente apropiada de radiación actínica, tal como radiación ultravioleta, a una distancia apropiada de la misma, tal como dentro del intervalo de 1 a 2 pulgadas (de 2,5 a 5 cm), con 3 pulgadas (7,6 cm) siendo deseable. Como se ha indicado anteriormente, el sustrato revestido con la composición puede permanecer en su posición se puede pasar de acuerdo con la misma a una tasa apropiada, tal como dentro del intervalo de 1 a 60 segundos por pie (de 0,03 a 2 segundos por cm), por ejemplo, 5 segundos por pie (0,16 segundos por cm). Un paso de este tipo se puede producir una o más veces, o cuando sea necesario para realizar el jurado de la composición en el sustrato. El periodo de tiempo de exposición puede estar en el intervalo de unos pocos segundos o un periodo inferior (para una exposición temporal) a decenas de segundos o un periodo superior (para cualquiera de una exposición en un tiempo o una exposición en múltiples pasos) si se desea, dependiendo de la profundidad de la composición a curar y, por supuesto, de los propios componentes de la composición.

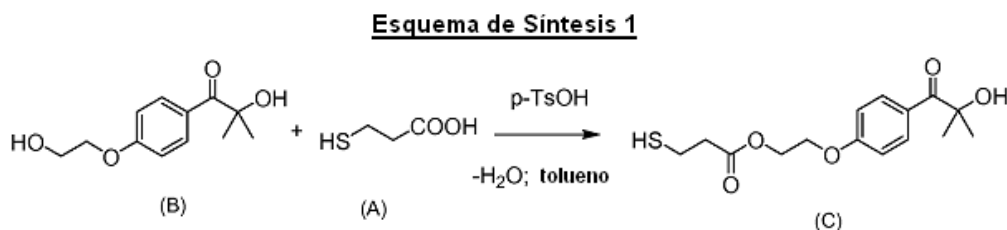
Las composiciones curables de la presente invención se pueden usar para preparar productos curados en forma de películas que se forman separadas de un sustrato (por ejemplo, películas independientes), y que se pueden aplicar posteriormente, se pueden adherir a, o se pueden colocar en un sustrato en una etapa posterior. La película formada de este modo a partir de la composición curable de la presente invención se puede autoadherir al sustrato al que se aplica posteriormente, y como tal, sin requerir el uso de agentes adhesivos separados. Los métodos reconocidos en la técnica para fabricar películas se pueden usar para preparar películas (por ejemplo, películas independientes) a partir de las composiciones curables de la presente invención, tales como calandrado, moldeo, enrollado, revestimiento, extrusión, y termoformado. Con respecto al revestimiento, se pueden usar técnicas convencionales, tales como revestimiento de cortina, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión, revestimiento por centrifugación, revestimiento con rodillos, revestimiento con cepillo, o revestimiento por transferencia.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en los mismos serán evidentes para las personas con experiencia en la materia. A menos que se especifique de otro modo, todas las partes y porcentajes son en peso.

Ejemplos

Ejemplo 1

Un fotoiniciador con grupo funcional tiol, 1-[4-(2-{2'-mercaptopropionato}etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (C), usado en la síntesis de macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención se preparó de acuerdo con la siguiente descripción por medio de una reacción de esterificación entre ácido 2-mercaptopropiónico (A) y 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (B). La síntesis del fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) se resume en el siguiente Esquema de Síntesis 1.



La síntesis se realizó con iluminación de color amarillo. A un matraz de reacción de 1 l equipado con un separador de Dean Stark, condensador de reflujo, termopar, agitador magnético, y sistema de calefacción con termostato se añadió 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (B) (67,247 g; 0,30 moles), ácido 2-mercaptopropiónico (A) (31,822 g; 0,30 moles), tolueno (200 ml), y ácido p-toluenosulfónico (pTsOH) (0,901 g). La mezcla se agitó y se calentó a reflujo y el agua se retiró media destilación azeotrópica en un intervalo de temperaturas de 110 °C - 115 °C. La mezcla inicial era turbia, pero se observó que se hacía transparente a aproximadamente 60 °C. Después de 2,75 horas, la destilación era completada y se recogieron 5,2 ml (mililitros) de agua (96 % de la cantidad teórica). La solución de reacción se enfrió y se filtró a través de una columna de alúmina básica (70 g; 150 de malla). La columna se lavó abundantemente con tolueno (porciones de 3 X 100 ml) y los filtrados se combinaron. El disolvente se retiró por destilación a presión reducida y el éster en bruto se obtuvo en forma de un líquido viscoso (92,90 g; rendimiento de un 99 %). El material en bruto se disolvió en diclorometano (380 ml) y la solución se lavó con una solución saturada de bicarbonato sódico (4 X 400 ml) seguido de lavado con agua desionizada (1 X 400 ml). La solución lavada se secó sobre sulfato de magnesio, se filtró, y el disolvente se retiró para producir el éster purificado en forma de un líquido viscoso (80,29 g; rendimiento de un 86 %).

Mediante análisis de espectroscopía se confirmó que la estructura del producto era el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C): 1-[4-(2-{2'-mercaptopropionato}etoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona. Los resultados del

análisis de RMN e IR del producto de fotoiniciador con grupo funcional tiol (C), se resumen como sigue a continuación.

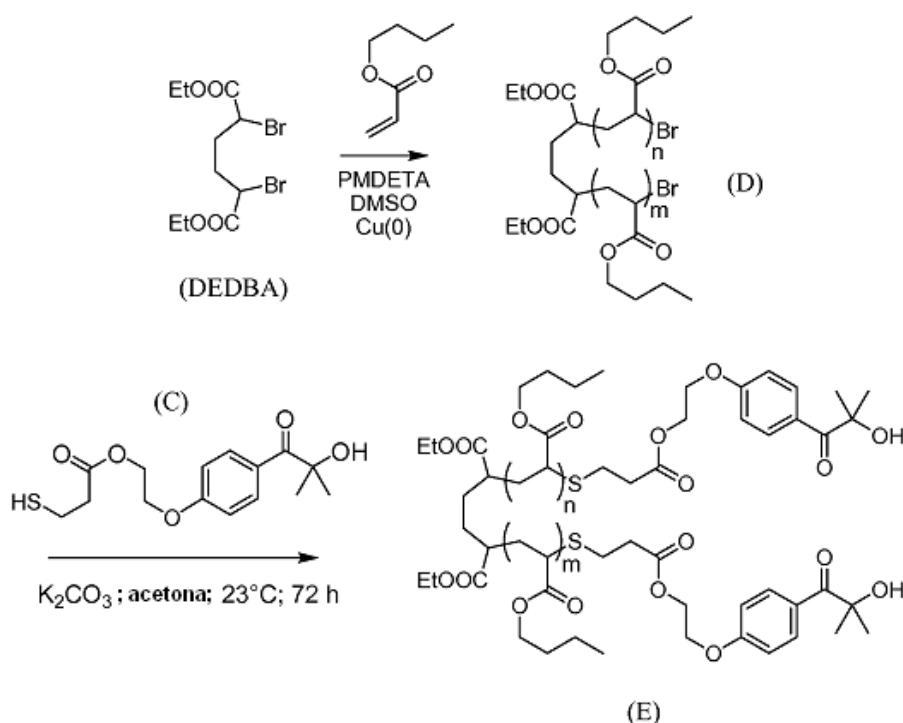
RMN ^1H (300 MHz: CDCl_3): δ 8,06, d, 2H (Ar-H *orto* C=O); δ 6,95, d, 2H (Ar-H *meta* C=O); δ 4,49, t, 2H ($-\text{CH}_2\text{-O-C=O}$); δ 4,21, t, 2H ($-\text{CH}_2\text{-O-Ar}$); δ 2,74, m, 4H ($-\text{S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}$); δ 1,60, s, 6H ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$); δ 1,70, s, 1H ($-\text{SH}$).

IR (película fina, modo ATR): 3474 cm^{-1} (O-H); 2975 y 2934 cm^{-1} (C-H); 2572 cm^{-1} (S-H); 1736 cm^{-1} (C=O éster); 1663 cm^{-1} (C=O cetona aromática).

Ejemplo 2

Un macro-fotoiniciador (E) de acuerdo con la presente invención se preparó en dos etapas, de acuerdo con la siguiente descripción. En la primera etapa, un polímero de poli(acrilato de n-butilo) terminado con bromo (D) se preparó usando un método de polimerización por transferencia de un solo electrón. En la segunda etapa, el polímero de poli(acrilato de n-butilo) terminado con bromo (D) se convirtió en el macro-fotoiniciador (E) por sustitución de los grupos bromo terminales con el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1. La síntesis del macro-fotoiniciador (E) se resume en el siguiente Esquema de Síntesis 2.

Esquema de Síntesis 2



La primera etapa (o Parte A) de la síntesis (es decir, síntesis del polímero de poli(acrilato de n-butilo) terminado con bromo D) se realizó como sigue a continuación. A un 30 ml reactor de vidrio cilíndrico equipado con una entrada de nitrógeno y agitador mecánico con alambre de cobre (0,1188 g; 1,87 mmoles; 0,1 mm de diámetro) enrollado alrededor de las cuchillas del agitador se añadió acrilato de n-butilo (6,029 g; 47,1 mmoles), dimetilsulfóxido (DMSO; 3,002 g), y *meso*-2,5-dibromadipato de dietilo (DEDBA; 0,4355 g; 1,21 mmoles). La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que todo el iniciador de adipato se disolvió, tras lo cual se añadió N,N,N',N'',N''-pentametildietilentriamina (PMDETA; 0,172 g; 0,994 mmoles). El espacio de cabeza se arrastró con nitrógeno para retirar el aire, y la mezcla se mantuvo bajo una ligera presión positiva de nitrógeno durante la reacción de polimerización. Durante la polimerización se observó que se desarrollaba un color azul-verde, y la mezcla se hizo progresivamente más viscosa. Después de 24 horas agitando a temperatura ambiente, se retiró una alícuota de la mezcla de reacción y se analizó mediante espectroscopía de IR. La banda de absorción a 805 cm^{-1} , característica del doble enlace del acrilato, estaba completamente ausente en el espectro y la banda de absorción del éster de carbonilo C=O se había desplazado de 1724 cm^{-1} a 1731 cm^{-1} , lo que indica que el monómero insaturado se había convertido completamente en el correspondiente polímero saturado. El peso molecular promedio en número (M_n) del polímero se calculó de acuerdo con la relación conocida para polimerización viva a un 100 % de conversión, usando la siguiente fórmula,

$$\overline{Mn} = PM_M \left(\frac{[M]_0}{[I]_0} \right) (1,00) + PM_I$$

en la que Pm_M es el peso molecular de monómero (acrilato de butilo), $[M]_0$ e $[I]_0$ representan las concentraciones molares iniciales de monómero e iniciador (DEDBA), respectivamente, y Pm_I es el peso molecular del iniciador. Por consiguiente se calculó que el peso molecular del polímero de poli(acrilato de n-butilo) terminado con bromo (D) era 5,342.

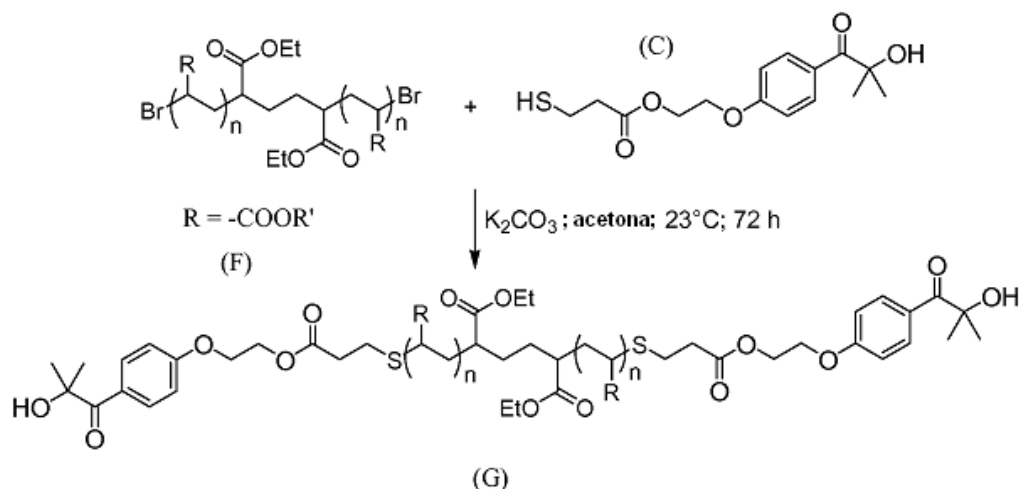
La síntesis del macro-fotoiniciador (E) se realizó en la segunda etapa (o Parte B) de acuerdo con la siguiente descripción. Con iluminación de color amarillo, una porción de la solución de polímero de la primera etapa (4,5216 g; 1,13 mmoles de Br) se transfirió a un reactor de vidrio 30 ml, y se añadieron acetato de etilo (5 ml), y carbonato potásico (0,2707 g; 1,96 mmoles). La mezcla se agitó y se añadió el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1 (0,5227 g; 1,68 mmoles). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 72 horas, se filtró, y el disolvente se retiró parcialmente a presión reducida. El resto se disolvió en acetato de etilo (15 ml) y se añadió una mezcla de metanol y agua (10 ml; 1:1 vol/vol) para precipitar el producto de polímero en bruto, que se obtuvo en forma de una resina viscosa de color azul claro. El material en bruto se volvió a disolver en acetato de etilo (10 ml) y se lavó con agua (5 ml). La fase acuosa se separó y se extrajo con acetato de etilo (porciones de 2 X 10 ml). Los lavados combinados de acetato de etilo se secaron sobre sulfato sódico, se filtraron, y el disolvente se retiró para producir el macro-fotoiniciador (E) en forma de una resina viscosa de color amarillo claro (2,660 g; rendimiento de un 79 %).

La estructura y el peso molecular del macro-fotoiniciador (E) se confirmaron mediante análisis de espectroscopía y cromatografía, cuyo resultado se resume como sigue a continuación. RMN 1H (300 MHz; $CDCl_3$): δ 8,07, d, 4H (Ar-H *orto* C=O); δ 6,96, d, 4H (Ar-H *meta* C=O); δ 4,45, t, 4H $[-CH_2-O-C(=O)-]$ de unidades terminales de etilenglicol; δ 4,3-3,9, m, 88H $[-CH_2-O-Ar]$ y $-CH_2-O-C(=O)-$ de grupos de unidades de repetición de iniciador y butilo); δ 2,92, m, 4H $(-S-CH_2-)$; δ 2,74, m, 4H $[-S-CH_2-CH_2-C(=O)-]$; δ 2,28, m ancho; 38H (estructura principal de $-CH-$); 1,20 -2,00 [estructura principal de $C-CH_2-C$ y grupos de unidades de repetición de butilo, fragmento iniciador de grupo etilo CH_3 y $-C(CH_3)_2-$]; δ 0,95, t, 116H (grupo butilo $-CH_3$). El peso molecular promedio en número, tal como se determina mediante RMN, fue 5,760 y el valor teórico correspondiente, calculado de acuerdo con el procedimiento descrito en la primera etapa, fue 5,804. Ya que estos valores son muy próximos y significativamente diferentes del peso molecular promedio calculado a partir del polímero de dibromo intermedio (D) (5,342; véase la primera etapa), se confirma que el polímero que resulta de la segunda etapa (es decir, el macro-fotoiniciador E) se forma por sustitución de dos átomos de bromo del polímero de dibromo intermedio (D) de la primera etapa (160 unidades de masa) con dos grupos fotoiniciadores unidos a tioéter (622 unidades de masa).

GPC (calibración con PMMA, THF, 1 ml/min): M_n promedio = 9,163, polidispersión (M_w/P_m) = 1,20, para el macro-fotoiniciador (E).

Ejemplo 3

Un macro-fotoiniciador (G) de acuerdo con la presente invención se preparó en dos etapas, de acuerdo con la siguiente descripción. En la primera etapa, un terpolímero de poli(acrilato terminado en bromo (F), que contenía restos de acrilato de etilo, acrilato de 2-metoxietilo, y acrilato de butilo en una proporción molar de 5/3/2, se preparó usando un método de polimerización por transferencia de un solo electrón. En la segunda etapa, el terpolímero de poli(acrilato terminado en bromo (F) se convirtió en el macro-fotoiniciador (G) por sustitución de los grupos bromo terminales con el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1. La síntesis del macro-fotoiniciador (G) se resume en el siguiente Esquema de Síntesis 3.

Esquema de Síntesis 3

$\text{R}' = \text{etilo}; 2\text{-metoxietilo}; \text{o n-butilo}.$

n representa el número promedio de restos de monómero
(cada n puede ser el mismo o diferente)

La primera etapa (o Parte A) de la síntesis (es decir, síntesis del terpolímero de poliacrilato terminado en bromo F) se realizó como sigue a continuación. A un reactor de vidrio de 500 ml con camisa equipado con una cuchilla propulsora y mango de acero inoxidable, condensador de hielo seco, termopar, sonda de detección de infrarrojos ATR, y línea de purga de argón se añadió acrilato de etilo (EA; 101,86 g; 1,02 moles), acrilato de 2-metoxietilo (MEA; 87,23 g; 0,67 moles), acrilato de n-butilo (BA; 60,91 g; 0,48 moles), cobre en polvo (0,32 g; tamaño de partícula < 10 μm), tris[2-(dimetilamino)etil]amina (0,058 g; 0,25 milimoles) ($\text{Me}_6\text{-TREN}$; preparado como lo describe M. Ciampolini, Inorg. Chem. 1966, 5 (1), 41), etanol (99,42 g; de calidad 200), y agua (6,63 g). La mezcla se agitó para dar una solución homogénea y se enfrió a 5°C . El reactor se evacuó a 2 kPa con purga de argón y el vacío se liberó a atmósfera de argón. La etapa de desgasificación a vacío se repitió y se añadió *meso*-2,5-dibromoadipato de dietilo (4,50 g; 12,50 milimoles) bajo atmósfera positiva de argón. El reactor se cerró herméticamente y se desgasificó a vacío como se ha descrito anteriormente. La mezcla se calentó a 25°C y después de 10 minutos se observó que se producía una ligera exotermia como polimerización de los monómeros. Durante los siguientes 25 minutos, la temperatura de reacción se elevó a 43°C tras lo cual la exotermia disminuía. La mezcla de reacción se agitó durante un periodo adicional de 3 horas a 25°C momento en el que el espectro de IR indicaba una conversión de un 89 % de los monómeros. Se añadió tetrahidrofurano (1,000 g) a la mezcla y la solución de color verde claro se filtró a través de una columna de alúmina neutra (400 g) para proporcionar una solución incolora. Los disolventes y los monómeros residuales se retiraron por destilación a presión reducida seguido de calentamiento al vacío durante 3 horas (40°C ; 86,66 Pa) para producir el terpolímero aleatorio terminado en dibromo de acrilato de etilo, acrilato de 2-metoxietilo y acrilato de n-butilo en proporciones molares de 5/3/2 en forma de un líquido viscoso (es decir, terpolímero de poliacrilato terminado en bromo F) (198 g; rendimiento de un 79 %). La estructura y composición del polímero se confirmaron mediante análisis de espectroscopía y cromatografía. Usando la fórmula discutida en el Ejemplo 2, se calculó que el peso molecular promedio en número teórico era 18,144.

La síntesis del macro-fotoiniciador (G) se realizó en la segunda etapa (o Parte B) de acuerdo con la siguiente descripción. Con iluminación de color amarillo, una porción del terpolímero (F) (5,203 g; 0,26 milimoles) se disolvió en acetona (12 ml) y la solución se transfirió a un matraz de reacción de vidrio de 50 ml equipado con un agitador magnético. Una solución del fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1, en acetona (4,0 ml) se añadió a la solución de terpolímero agitado (F). Se añadieron carbonato potásico anhidro (0,237 g; 1,72 milimoles) y acetona adicionales (1 ml) y la mezcla se agitó a 23°C durante 72 horas. La mezcla de reacción se diluyó con acetona (50 ml) y se filtró. El disolvente se retiró del filtrado por destilación a presión reducida para producir el macro-fotoiniciador (G) con rendimiento cuantitativo (5,32 g).

La estructura y composición del macro-fotoiniciador (G) se confirmaron mediante análisis de espectroscopía y cromatografía, cuyos resultados se resumen como sigue a continuación.

RMN ^1H (300 MHz; CDCl_3): δ 8,07, d, 4H (Ar-H *orto* C=O); δ 6,96, d, 4H (Ar-H *meta* C=O); δ 4,45, t, 4H [$(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ de unidades terminales de etilenglicol)]; δ 4,3-3,9, m, 272 H [$(-\text{CH}_2-\text{O}-\text{Ar}$ y $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ de grupos de unidades de repetición de iniciador y éster)]; δ 3,56, t, 82 H (grupo $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ de MEA); δ 3,35, s, 124 H (grupo $-\text{OCH}_3$ de MEA); δ 3,0 - 2,6, m ancho, 8H ($-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-$); δ 2,15 - 2,50, m, 128 H (estructura principal de $-\text{CH}-$); δ 1,30 - 2,10, m, 438 H [estructura principal de $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ y grupos de unidades de repetición de butilo, fragmento

iniciador del grupo etilo CH_3 , y $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$; δ 1,25; t, 180 H ($-\text{CH}_3$ de grupos etilo de unidades de EA y fragmento iniciador); δ 0,95; t, 78 H ($-\text{CH}_3$ de grupos butilo de unidades de BA).

GPC (calibración con PMMA, THF, 1 ml/min): M_n promedio = 24.700, polidispersión = 1,26.

Se calculó que la proporción molar relativa de unidades de comonomero BA/MEA/EA en la estructura principal del polímero era 5,1/3,0/1,9 a partir del espectro de RMN. Ya que estas proporciones son sustanciales de similares a las proporciones de alimentación de monómero usadas (es decir, 4,7/3,1/2,2, Parte A), esto sugiere que las tasas de polimerización para cada monómero eran similares y cada uno del terpolímero resultante (F) y el correspondiente macro-fotoiniciador (G) tienen una arquitectura de la cadena principal de copolímero aleatorio. Además, el espectro de RMN confirma el consumo del grupo 2-mercaptopropionato del fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) (desaparición del múltiple que estrecho centrado en δ 2,74) y formación del correspondiente polímero terminado en 2-tiopropionato éter (G) (aparición de un multiplete ancho δ 2,6 -3,0). Se encontró que el grado de grupo funcional terminal, calculado a partir de la proporción integral de δ 4,45/ δ 4,3-3,9 (grupo terminal/unidad de repetición), era aproximadamente cuantitativo (es decir, 100 % de grupos difuncionales o 2 grupos fotoiniciadores por cadena del polímero).

Ejemplo 4

Un macro-fotoiniciador (I) de acuerdo con la presente invención se preparó en dos etapas, de acuerdo con la siguiente descripción. En la primera etapa, un terpolímero de poliácrlato terminado en bromo (H), que contiene restos de acrilato de butilo, acrilato de etilo, y acrilato de 2-metoxietilo en una proporción molar de 7,5/2,0/0,5, se preparó usando un método de polimerización por transferencia de un solo electrón. En la segunda etapa, el terpolímero de poliácrlato terminado en bromo (H) se convirtió en el macro-fotoiniciador (I) por sustitución de los grupos bromo terminales con el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1.

La primera etapa (o Parte A) de la síntesis (es decir, síntesis del terpolímero de poliácrlato terminado en bromo H) se realizó como sigue a continuación. A un reactor de polimerización con camisa de 6 l equipado con un condensador de hielo seco, agitador mecánico, termopar, sonda de FTIR, purga de argón, puerto de entrada con tabique de separación de caucho, línea de vacío, y modificando con una cámara de catalizador externa conectada al reactor por medio de una bomba peristáltica se añadió acrilato de n-butilo (BA; 2,012 g; 15,70 moles), acrilato de etilo (EA; 419 g; 4,19 moles), acrilato de 2-metoxietilo (MEA; 136 g; 1,05 moles), acetona (2,135 g), agua (142 g), y tris[2-(dimetilamino)etil]amina (1,0 g; 4,3 milimoles). La mezcla de reacción se agitó y se enfrió a 3 °C y un rodillo de gasa de cobre tejida (16,85 g), con 1 a superficial de aproximadamente 4,6 m²/kg, se puso en la cámara de catalizador. El sistema se purgó con argón y se añadió 2,6-dibromoheptanodioato de dimetilo (26,336 g; 0,076 moles) a través del tabique de separación usando una jeringa. La mezcla agitada se calentó a 27 °C y se bombeó a través de la cámara externa que contenía el catalizador de cobre a una tasa de 400 ml/minuto para iniciar la polimerización de los monómeros. La temperatura de reacción aumentó a 48 °C durante la primera hora de bombeo y disminuyó lentamente a 27 °C durante los siguientes tres horas, etapa en la que se añadió otra cantidad de tris[2-(dimetilamino)etil]amina (1,0 g; 4,3 milimoles). La reacción continuó durante un periodo adicional de 4 horas, etapa en la que el análisis de IR indicaba que la conversión de los monómeros era de un 92 %. La solución de color verde se filtró a través de un lecho de alúmina neutra (100 g) para retirar las sales de cobre disueltas y los disolventes y monómeros residuales se retiraron por destilación a presión reducida para dar un terpolímero aleatorio terminado en dibromo (H) de acrilato de butilo, acrilato de etilo, y acrilato de 2-metoxietilo en proporciones molares de 7,5/2,0/0,5 en forma de un líquido viscoso casi incoloro (2,145 g; rendimiento de un 83 %). Se determinó que el peso molecular promedio en número, calculado usando la fórmula del Ejemplo 2, era 31.400.

La estructura y composición del terpolímero intermedio (H) se confirmó mediante análisis de espectroscopía RMN ¹H y cromatografía, cuyos resultados se resumen como sigue a continuación.

RMN ¹H (300 MHz; CDCl₃): El espectro muestra señales características de una estructura principal de poliácrlato con desplazamientos químicos, valores de integración, multiplicidad, y asignaciones como sigue a continuación: δ 4,3-3,9, m, 510 H [$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ de grupos de unidades de repetición de éster]; δ 3,67, s, 4,32 H ($-\text{OCH}_3$ iniciador de pimelato) δ 3,60, t, 17 H (grupo $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ de MEA); δ 3,40, s, 30 H (grupo $-\text{OCH}_3$ de MEA); δ 2,25 - 2,45, m, 234 H (estructura principal de $-\text{CH}-$); δ 1,25 -2,25, m, 1430 H (grupos $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ en la estructura principal, unidades de repetición de BA y fragmento iniciador y CH_3 en unidades de EA); δ 0,95; t, 597 H ($-\text{CH}_3$ de grupos butilo de unidades de BA). Se calculó que el peso molecular promedio en número (M_n) y las proporciones molares relativas de BA/EA/MEA eran 39.700 y 7,8/1,8/4,0, respectivamente.

SEC (THF; 1 ml/min; detector de RI): M_n promedio (calibración con PMMA) = 35.300; PD = 1,09.

La síntesis del macro-fotoiniciador (I) se realizó en la segunda etapa (o Parte B) de acuerdo con la siguiente descripción. Una solución del terpolímero terminado en bromo (H) (1000 g; 0,032 moles) en acetona (1,000 ml) se añadió a un reactor con camisa de vidrio de 3 l equipado con agitador mecánico, termopar, y puerto de entrada. A esta solución, con iluminación de color amarillo, se añadió el fotoiniciador con grupo funcional tiol (C) del Ejemplo 1 (24,84 g; 0,080 moles) y carbonato potásico (10,99 g; 0,080 moles). La mezcla se agitó a 27 °C durante 72 horas y se filtró a presión a través de un lecho de capas de tierra de diatomeas CELITE (100 g) y alúmina (500 g) para retirar los componentes sólidos. El disolvente se retiró a presión reducida para producir el terpolímero correspondiente

(810 g; rendimiento de un 79 %) en el que los grupos bromo se sustituyeron por los grupos tiol del fotoiniciador con un funcional tiol (C). Se calculó que el peso molecular promedio en número del polímero resultante (I) era 31.900.

La estructura y composición del macro-fotoiniciador (I) se confirmaron mediante RMN ^1H y cromatografía de exclusión por tamaño (SEC), cuyos resultados se resumen como sigue a continuación.

RMN ^1H (300 MHz; CDCl_3): δ 8,07, d, 4H (Ar-H *orto* C=O); δ 6,96, d, 4H (Ar-H *meta* C=O); δ 4,45, t, 4H [(-CH₂-O-C(=O)- de unidades terminales de etilenglicol]; δ 4,47, t, (4H) [(-CH₂-O-C(=O)- de unidades terminales de etilenglicol]; δ 4,3-3,9, m, 562 H [(-CH₂-O-Ar y -CH₂-O-C(=O)- de grupos de unidades de repetición de éster)]; δ 3,63, s, 8 H (-OCH₃ de fragmento iniciador); δ 3,50, t, 24H (grupo -CH₂OCH₃ de MEA); δ 3,32, s, 34H (grupo -OCH₃ de MEA); δ 3,0 - 2,6, m ancho, (12 H) (-S-CH₂-CH₂-C(=O)-); δ 2,17 - 2,48, m, 267 H (estructura principal de -CH-); δ 1,30 - 2,10, m, 1609 H [estructura principal de C-CH₂-C y grupos de unidades de repetición de BA, fragmento iniciador del grupo etilo CH₃, unidades de EA y -C(CH₃)₂-]; δ 0,95; t, 597 H (-CH₃ de grupos butilo de unidades de BA). Se calculó que el peso molecular promedio en número y las proporciones molares de BA/EA/MEA eran 32.600 y 7,5/0,4/2,1, respectivamente.

SEC (THF; 1 ml/min; detector de RI): M_n = 37.200; PD = 1,11.

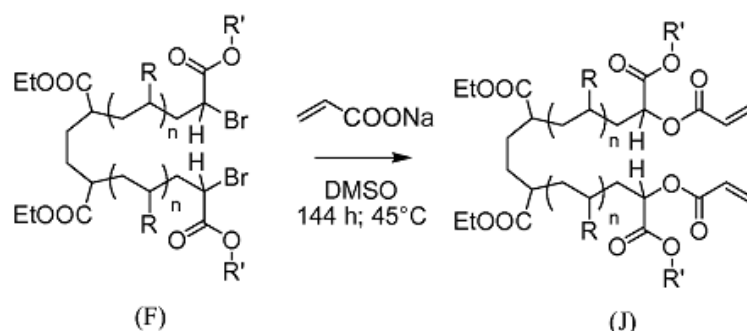
El análisis comparativo de cromatografía de exclusión por tamaño (SEC) del terpolímero de poliácrilato terminado en bromo intermedio (H) y el correspondiente macro-fotoiniciador (I) del Ejemplo 4 se realizaron usando el índice de refracción en línea y detectores de UV.

La longitud de onda de detección UV se seleccionó en 270 nm, que corresponde a una transición π - π^* intensa asociada con la cetona aromática del macro-fotoiniciador (I). Aunque se esperaba que las respuestas del índice de refracción de ambos polímeros fueran comparables (por ejemplo, debido a pesos moleculares y composición similares), se esperaba que las respuestas de UV a 270 nm se diferenciarán de forma significativa debido a la presencia del grupo cetona aromática en el macro-fotoiniciador (I). Los resultados de GPC demuestran claramente las diferencias entre las dos estructuras de polímero. Véanse las Figs. 4(a) y 4(b) de las figuras. Las respuestas del índice de refracción de ambos polímeros eran similares, lo que muestra un aumento de los picos en tiempos de elución similares. Véase la Fig. 4(a). Por el contrario, las respuestas de UV se diferenciaban de forma significativa. Véase la Fig. 4(b). El macro-fotoiniciador (I) mostraba una respuesta muy fuerte (es decir, pico) que corresponde al tiempo de elución desde el detector del índice de refracción. El terpolímero de poliácrilato terminado en bromo intermedio (H), sin embargo, no mostraba una respuesta significativa en el de UV (manteniéndolos una traza sustancialmente de medida inicial con respecto a todo el tiempo de elución). Véase la Fig. 4(b). Estas observaciones confirman que el macro-fotoiniciador (I) del Ejemplo 4 presentaba grupos fotoiniciadores unidos a las porciones terminales de la cadena de polímero.

Ejemplo Comparativo 1

Un terpolímero comparativo (J) que tiene grupos acrilato terminales, en lugar de los grupos de fotoiniciador terminal obtenido a partir del fotoiniciador con grupo funcional tiol (C), se preparó en dos etapas, de acuerdo con la siguiente descripción. En la primera etapa, un terpolímero de poliácrilato terminado en bromo (F), que contenía restos de acrilato de etilo, acrilato de 2-metoxietilo, y acrilato de butilo en una proporción molar de 5/3/2, se preparó usando un método de polimerización por transferencia de un solo electrón, como se ha descrito en la primera etapa (o Parte A) del Ejemplo 3. En la segunda etapa, el terpolímero de poliácrilato terminado en bromo (F) se convirtió en el terpolímero comparativo (J) por sustitución de los grupos bromo terminales con una sal sódica del ácido acrílico. La síntesis del terpolímero comparativo (J) se resume en el siguiente Esquema de Síntesis 4.

Esquema de Síntesis 4



$R = -\text{COOR}'$

$R' = \text{etilo ; 2-metoxietilo; o n-butilo.}$

n representa el número promedio de restos de monómero
(cada n puede ser el mismo o diferente)

A un reactor equipado de vidrio de 5 l con a agitador mecánico y una cuchilla de doble turbina, termopar, condensador de reflujo, y sistema de calefacción con termostato se añadió 4-metoxifenol (0,32 g; 0,026 moles), Del terpolímero de acrilato terminado con dibromo (F) con un peso molecular de 20.400, y polidispersión 1,30 (preparado usando DMSO como disolvente con el procedimiento descrito en Parte A del Ejemplo 4) (1.546,00 g), y DMSO (2,319 g). La mezcla se agitó y se calentó a 45 °C durante aproximadamente una hora para disolver el polímero, tras lo cual se añadió acrilato sódico pulverizado (73,45 g; 0,78 moles). El calentamiento y la agitación continuaron durante un periodo adicional de 144 horas. Se añadió tierra de diatomeas de CELITE (45 g), la mezcla se agitó durante 25 minutos y se filtró a presión. El filtrado se transfirió a un matraz de destilación y se concentró en un rotavapor mediante retirada de 772 g de DMSO (70 °C y aproximadamente 3 kPa). La solución concentrada se transfirió a un matraz de 12 l equipado con agitador mecánico, se diluyó con 3,3 l de diclorometano y se lavó con 3 X 3,3 l de agua. La solución de diclorometano se procesó en una centrifugadora a 2.000 rpm durante 30 minutos Y el agua residual se separó. Se añadió sulfato de magnesio (150 g), la mezcla se filtró a presión, y el disolvente se retiró a presión reducida para producir un polímero líquido, ligeramente turbio, que tenía grupos acrilato sustituido en los extremos de la cadena (1,202 g; rendimiento de un 78 %).

La estructura y composición del terpolímero comparativo (J) se confirmaron mediante espectroscopía de infrarrojos y RMN ^1H y cromatografía de exclusión por tamaño, cuyos resultados se resumen como sigue a continuación. A partir del espectro de RMN se calculó que el número promedio de grupos acrilato terminal por cadena de polímero era 1,9. IR (modo ATR): 1727 cm^{-1} éster carbonilo de poli(acrilato).

RMN ^1H (300 MHz; CDCl_3): δ 6,45, d, 2H (alqueno terminal C1; cisoide); δ 6,15, m, 1H (alqueno terminal C2); δ 5,90, d, 2H (alqueno terminal C1; transoide); δ 5,00, m, 2H (metino C4, α -éster); δ 3,90 - 4,30, m, 309H ($-\text{OCH}_2-$) (M_n promedio calculado a partir del espectro de RMN = 18.200)

SEC (THF; 1 ml/min; detector de RI): M_n promedio (calibración con PMMA) = 20.600; polidispersión = 1,30 (distribución monomodal).

Ejemplo A

Una composición curable que incluye el macro-fotoiniciador (E) del Ejemplo 2 se preparó y se curó mediante exposición a radiación actínica de acuerdo con la siguiente descripción. Una composición sensible a la luz ultravioleta (UV) se preparó bajo iluminación de color amarillo mezclando 0,065 g del macro-fotoiniciador (E) del Ejemplo 2 con 0,603 g de diacrilato de 1,6-hexanodiol. El macro-fotoiniciador (E) se disolvió rápidamente en el diacrilato de 1,6-hexanodiol para proporcionar una solución transparente. Las gotas de la composición curable resultante con un grosor de aproximadamente 1 mm se colocaron en portaobjetos de microscopio y se colocaron a 2,0 cm por debajo de la punta de una varilla de una lámpara de UV ZETA 7730 y se expusieron a luz UV durante 5 segundos. Usando un radiómetro Puck de UV calibrado, se encontró que la intensidad de la luz UV incidente en la superficie de los portaobjetos era $0,23\text{ W/cm}^2$ (UVA), $0,01\text{ W/cm}^2$ (UVB), $0,0\text{ W/cm}^2$ (UVC), y $0,22\text{ W/cm}^2$ (UVV). En todos los casos, se encontró que las gotas líquidas se habían curado para proporcionar sólidos elásticos transparentes duros, y eran insolubles en acetona. Por el contrario, las gotas de 1,6-hexanodiol solas fallaron en el curado cuando se expusieron a luz ultravioleta (UV) en las mismas condiciones. Los resultados demuestran que las composiciones curables que contienen los macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención son curables de manera eficaz después de exposición a radiación actínica, tal como luz UV.

Ejemplos B y C

Las composiciones curables que incluyen el macro-fotoiniciador (G) del Ejemplo 3 se prepararon y se curaron mediante exposición a radiación actínica de acuerdo con la siguiente descripción. Las composiciones líquidas curables se prepararon bajo iluminación de color amarillo mezclando en conjunto los componentes que se enumeran en la Tabla 1. Los materiales líquidos se fundieron en moldes de aluminio rectangulares poco profundos de 1 cm X 2 cm y con una profundidad de 0,5 mm, y se expusieron a luz UV a partir de un sistema de lámpara ZETA 7216 equipado con una bombilla en H de Fusion Systems durante 30 segundos. La intensidad de la luz incidente se midió a 180 mW/cm^2 (UVA). Ambas formulaciones se curaron rápidamente para proporcionar productos sólidos (o polimerizados) que eran insolubles en acetona.

Tabla 1

Ingredientes	Ejemplo B	Ejemplo C
Macro-fotoiniciador (G) del Ejemplo 3	78,2	73,4
Poli(diacrilato de propilenglicol) ($M_n = 900$)	7,6	0
Acrilato de 2-etilhexilo	14,2	0
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	0	26,6
Estado curado	Gel blando	Elastómero resistente

Los resultados del estado curado resumidos en la Tabla 2 demuestran que las composiciones curables que contienen un macro-fotoiniciador de acuerdo con la presente invención se curan de manera eficaz por exposición a

radiación actínica, tal como luz UV, y que mediante la selección de reactivos que tienen al menos un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado, por ejemplo, poli (diacrilato de propilenglicol), acrilato de 2-etilhexilo, o diacrilato de 1,6-hexanodiol, las propiedades del producto curado resultante (o polimerizado) se pueden controlar de manera predecible.

Ejemplos D y E

Las composiciones curables que incluyen el macro-fotoiniciador (G) del Ejemplo 3 y el terpolímero comparativo (J) del Ejemplo Comparativo 1 se prepararon mezclando los ingredientes, se resume en la Tabla 2 que sigue a continuación.

Tabla 2

Ingredientes	Ejemplo B	Ejemplo C
Macro-fotoiniciador (G) del Ejemplo 3	73	0
Terpolímero comparativo (J) del Ejemplo Comparativo 1	0	78
Diacrilato de 1,6-hexanodiol	27	20
Fotoiniciador DARACUR 1173	0	2

En la Tabla 2, el fotoiniciador DARACUR 1173 químicamente es 2-hidroxi-2-metil-1- fenilpropan-1-ona, que está disponible en el mercado en Ciba Specialty Chemicals. La cantidad de fotoiniciador añadido en el Ejemplo E se selecciona para que correspondiera con la concentración molar de los grupos de fotoiniciador terminales del macro-fotoiniciador (G) del Ejemplo D (es decir, 0,12 moles/litro). Dado que los cromóforos fotoactivos de los Ejemplos D y E son estructuralmente los mismos y presentes en cantidades iguales, la absorbancia o las densidades ópticas de ambas composiciones son similares. Las concentraciones de grupos acrilato son similares (2,4 equivalentes de acrilato/litro para el Ejemplo D, y 1,8 equivalentes de acrilato/litro para el Ejemplo E).

La respuesta al fotocurado de los Ejemplos D y E se investigó usando un fotorreómetro oscilatorio. En estas evaluaciones una deformación por tensión sinusoidal se aplicó a una película uniforme (1,00 mm de grosor de la película) de las composiciones confinadas entre una placa de vidrio transparente a UV fija (por ejemplo, cuarzo) y una placa de aluminio oscilante y se controló el cizallamiento resultante. La tensión inicial se aplicó a una frecuencia de 1 Hz y amplitud de tensión de un 1 % (región viscoelástica lineal). Después de establecer una respuesta estacionaria (16 segundos), la película se expuso a la luz UV desde una fuente de lámpara de mercurio, transmitida a través de una vía de luz situada directamente por debajo de la placa transparente del reómetro. La dosis y el tiempo de exposición a UV se controlaron por medio de filtros de atenuación y un obturador electrónico. Los filtros se ajustaron para dar una intensidad de luz UV incidente de 8 mW/cm² en la superficie de la película, tal como se mide con un radiómetro calibrado con una sensibilidad máxima a 365 nm.

Usando la técnica descrita anteriormente, los cambios en las propiedades mecánicas como resultado de la exposición a la luz UV se controlaron en tiempo real. El módulo complejo (G^*) se refiere a (o rastrea) la respuesta viscosa o líquida fuera de fase (módulo de pérdida, G'') antes de la gelificación y la respuesta elástica o sólida en fase (módulo de almacenamiento, G') después de que se haya formado la red de polímeros. El punto de gel se calcula a partir del cruce de los módulos viscoso y elástico (es decir, cuando el ángulo de fase es 45°). Como se demuestra en la Figura 1 de las figuras, los cambios en G^* que se producen durante la UV la exposición son grandes (aproximadamente 4 órdenes de magnitud). Los Ejemplos D y E tienen viscosidades comparables antes de la exposición: G^* a 10 s = 0,6 y 0,3 KPa para los Ejemplos D y E, respectivamente. Sin embargo, después del curado, las propiedades son significativamente diferentes. El Ejemplo D tiene un módulo de cizallamiento a 100 s de 4,7 MPa, mientras que el valor correspondiente para el Ejemplo E es de 1,9 MPa. El resultado indica que el polímero con grupos fotoiniciadores terminales (es decir, el macro-fotoiniciador G) se incorpora de forma más eficaz en la red de polímero que el polímero correspondiente con sustitución terminal de acrilato (es decir, terpolímero comparativo J). Además, se demuestra que iniciar la polimerización a partir de un extremo de la cadena del polímero (por ejemplo, injerto desde), usando un macro-fotoiniciador de acuerdo con la presente invención (por ejemplo, el macro-fotoiniciador G) es más ventajoso con respecto al logro de propiedades mecánicas deseables que el enfoque comparativo que usa un fotoiniciador no unido e injerto a través de un polímero unido etilénicamente insaturado y un grupo terminal radicalmente polimerizable (por ejemplo, al igual que con los grupos acrilato terminales del terpolímero comparativo J).

Con referencia a la Figura 2 de las figuras, se demuestran los cambios de ángulo de fase correspondientes que se producen durante el fotocurado de las composiciones de los Ejemplos D y E. Antes de la exposición a luz UV ambas composiciones son líquidos estables, pero poco después de la iluminación los ángulos de fase disminuyen rápidamente, ya que los materiales líquidos forman productos gelificados (es decir, ángulo de fase < 45°).

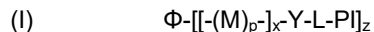
La velocidad de fotocurado se puede calcular a partir del tiempo requerido para formar una estructura de gel o red a partir de la exposición inicial. Con referencia adicional a la Figura 2, el tiempo de gelificación para el Ejemplo D fue de 4 segundos, mientras que el del Ejemplo E fue de 6 segundos. Este resultado indica que la fotosensibilidad se mejora con el uso de macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención. El resultado es particularmente sorprendente ya que generalmente se observa que los polímeros que tienen grupos reactivos, tales como grupos fotopolimerizables, unidos a los mismos, reaccionan más lentamente que los compuestos de baja masa molar comparables a concentraciones similares, debido a la movilidad molecular reducida y aumento de las velocidades de difusión asociadas con los materiales de polímero con masa más elevada.

Un cálculo más preciso de las tasas de curado se puede obtener mediante un examen más detallado de los datos reométricos en el momento inmediatamente posterior a la exposición inicial. Con referencia a la Figura 3 de las figuras, se observan tiempos de inducción claramente definidos directamente después de la exposición inicial a la luz UV, durante la cual no hay una acumulación significativa de módulo, a pesar de la gelificación muy rápida. Los tiempos de inducción se determinan proyectando (o extendiendo) las líneas tangentes a la porción lineal de la curva del módulo inicial sobre el eje del tiempo (es decir, el eje x), como se muestra en la Figura 3. Con este método, se determinaron los tiempos de inducción de 9 segundos (Ejemplo D) y 13 segundos (Ejemplo E). Las velocidades de curado relativas se calcularon a continuación a partir de las pendientes de las líneas tangentes, y se encontró que eran 3,9 (Ejemplo D) y 1,0 (Ejemplo E). por lo tanto, la fotosensibilidad deseablemente mejorada de los macro-fotoiniciadores de acuerdo con la presente invención discutida con referencia a la Figura 2, se confirmó de forma más precisa por referencia a la Figura 3.

La presente invención se describe con referencia a detalles específicos de realizaciones en particular de la misma. No se pretende que los detalles de este tipo se consideren limitaciones del alcance de la invención, excepto en la medida en la que se incluyan en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un macro-fotoiniciador que comprende una estructura de cadena de polímero representada con la siguiente fórmula general (I),



en la que,

Φ se selecciona entre compuestos alifáticos lineales o ramificados, compuestos cicloalifáticos, compuestos heterocíclicos, compuestos de arilo, compuestos de heteroarilo, compuestos de aralquilo, compuestos de sulfonilo, compuestos de sulfenilo, ésteres de ácidos carboxílicos, compuestos poliméricos, y mezclas de los mismos,

M es un resto de al menos un monómero radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado,

p representa un número promedio de restos de monómero que aparecen en un bloque de restos de monómero,

p, x, y z se seleccionan cada uno individualmente de modo que dicho macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400,

p es, independientemente para cada x, un número entero de 1 a 5000,

x es, independientemente para cada z, un número entero de 1 a 20,

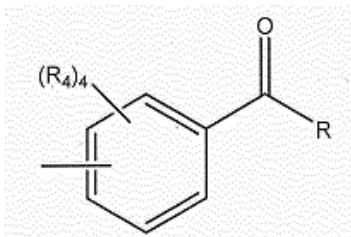
z de 1 a 10,

Y, independientemente para cada z, se selecciona entre S y O,

L, independientemente para cada z, es un enlace o un grupo de unión divalente, comprendiendo dicho grupo de unión divalente al menos un resto orgánico divalente y opcionalmente al menos un resto inorgánico divalente seleccionado entre -O-, -C(O)-, -O-C(O)-, -O-C(O)-O-, y combinaciones de los mismos, y

PI, independientemente para cada z, representa un resto fotoiniciador y dicho resto fotoiniciador se selecciona entre restos de antraquinona, restos de tioxantona, restos de triazina, restos de fluorenona, y restos fotoiniciadores representados con la siguiente fórmula general (II),

(II)



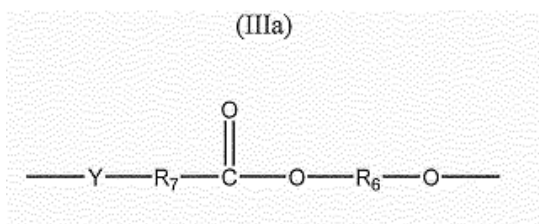
en la que, R es arilo, arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno y combinaciones de los mismos, cicloalquilo C₃-C₁₂ o -CR₁R₂R₃, en el que R₁, R₂ y R₃ se seleccionan cada uno individualmente entre hidrógeno, hidroxilo, arilo, arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno, y combinaciones de los mismos, hidroxilalquilo C₁-C₂₀, alcoxi C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₁₂, y -C(O)-R₅ en el que R₅ es arilo o arilo sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre alquilo C₁-C₂₀, halógeno y combinaciones de los mismos, y

R₄ en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal, o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂, y arilo,

y en la que dicho macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 50.000, y un índice de polidispersión inferior a 1,8.

2. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 1, en la que, dicho resto fotoiniciador se selecciona entre restos fotoiniciadores representados con la fórmula general (II),
-Y-L- se representa con la siguiente fórmula general (IIIa),

(IIIa)



en la que R_6 es un resto orgánico divalente, y R_7 es un enlace o un resto orgánico divalente,
 R es $-CR_1R_2R_3$,
 R_1 se selecciona entre hidrógeno o hidroxilo,
 R_2 y R_3 cada uno se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, y
 R_4 en cada caso se selecciona independientemente entre hidrógeno, y alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado.

3. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 2, en el que

Y es S ,

M se obtiene a partir de al menos uno de monómeros de vinilo, monómeros alílicos y olefinas,

R_1 es hidroxilo,

R_2 y R_3 cada uno se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado,

R_4 es hidrógeno, y

R_6 y R_7 cada uno se selecciona independientemente entre alquilenos C_1-C_6 lineal o ramificado divalente.

4. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 3, en el que

M se obtiene a partir de al menos uno de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos, olefinas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, N,N -di(alquil C_1-C_6)-(met)acrilamida, y mezclas de los mismos, y z es de 1 a 5.

5. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 1, en la que dicho macro-fotoiniciador se prepara con un método de polimerización de radicales controlada.

6. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 5, en la que dicho método de polimerización de radicales controlada se selecciona entre polimerización de radicales por transferencia de átomos y polimerización por transferencia de un solo electrón.

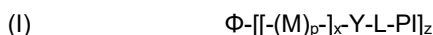
7. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 5, en la que dicho iniciador tiene al menos un grupo radicalmente transferible, dicho resto de dicho iniciador de polimerización, Φ , está libre de dicho grupo radicalmente transferible, y z es de 1 al número total promedio de grupos radicalmente transferibles de dicho iniciador.

8. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 7, en la que dicho iniciador de polimerización se selecciona entre halometano, metilendihaluro, haloforma, tetrahaluro de carbono, haluro de metanosulfonilo, haluro de p -toluenosulfonilo, haluro de metanosulfenilo, haluro de p -toluenosulfenilo, haluro de 1-feniletilo, éster de alquilo C_1-C_6 del ácido 2-halo-carboxílico C_1-C_6 , p -halometilestireno, mono-hexaquis(alfa-halo-alquil C_1-C_6)benceno, malonato de di(alquil C_1-C_6)-2-halo-2-metilo, 2-haloisobutirato de alquilo C_1-C_6 , 2,5-dihalo adipato de di(alquilo C_1-C_6), y mezclas de los mismos.

9. El macro-fotoiniciador de la reivindicación 1, en la que dicho macro-fotoiniciador tiene una arquitectura de polímero total seleccionada entre arquitectura de polímero lineal, arquitectura de polímero ramificada, arquitectura de polímero hiperramificada, y arquitectura de polímero en estrella, y dicho macro-fotoiniciador tiene estructura de la cadena principal seleccionada entre arquitectura de la cadena principal de homopolímeros, arquitectura de la cadena principal de copolímero aleatorio, arquitectura de la cadena principal de copolímeros de bloque, y arquitectura de la cadena principal de copolímeros de gradiente.

10. Una composición curable que comprende:

(a) un macro-fotoiniciador que comprende una estructura de cadena de polímero representada con la siguiente fórmula general (I),



en la que,

Φ es un resto de un iniciador de polimerización,

M es un resto de al menos un monómero radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado,

p representa un número promedio de restos de monómero que aparecen en un bloque de restos de monómero,

p , x , y z se seleccionan cada uno individualmente de modo que dicho macro-fotoiniciador tiene un peso molecular promedio en número de al menos 400,

p es, independientemente para cada x , un número entero de 1 a 5000,

x es, independientemente para cada z , un número entero de 1 a 20,

z es al menos 1,

Y , independientemente para cada z , se selecciona entre S y O ,

L, independientemente para cada z, es un enlace o un grupo de unión divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en restos orgánicos divalentes, restos inorgánicos divalentes, y combinaciones de los mismos, y

PI, independientemente para cada z, representa un resto fotoiniciador; y

5 (b) al menos un reactivo que comprende al menos un grupo radicalmente polimerizable etilénicamente insaturado.

10 11. La composición curable de la reivindicación 10, en la que dicha composición curable se puede curar mediante exposición a radiación actínica.

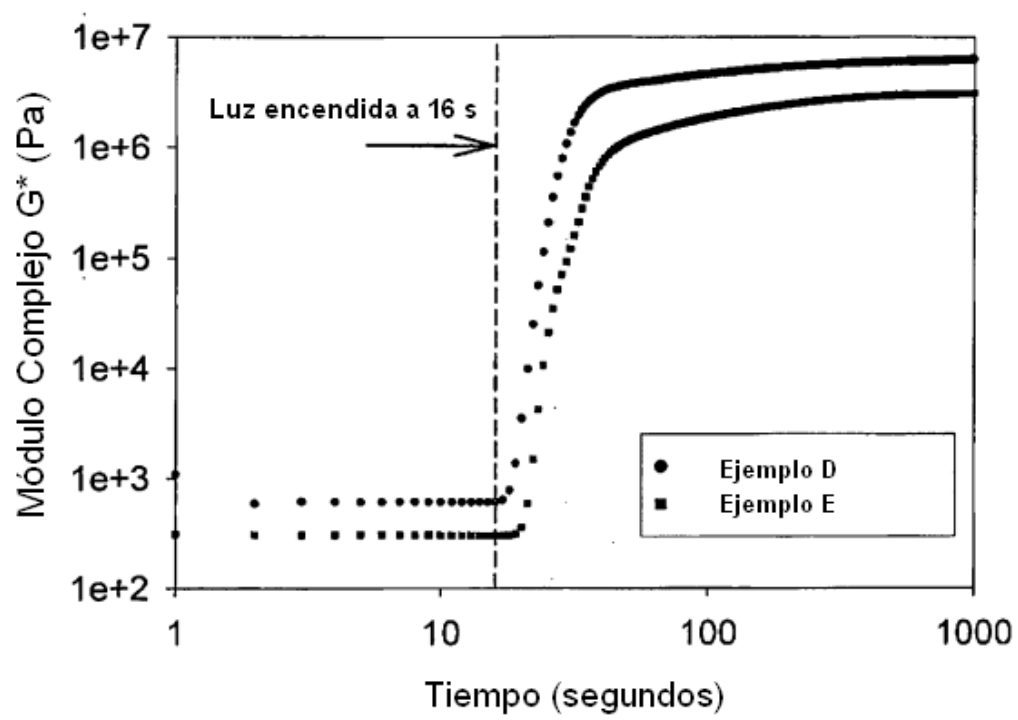


Fig. 1

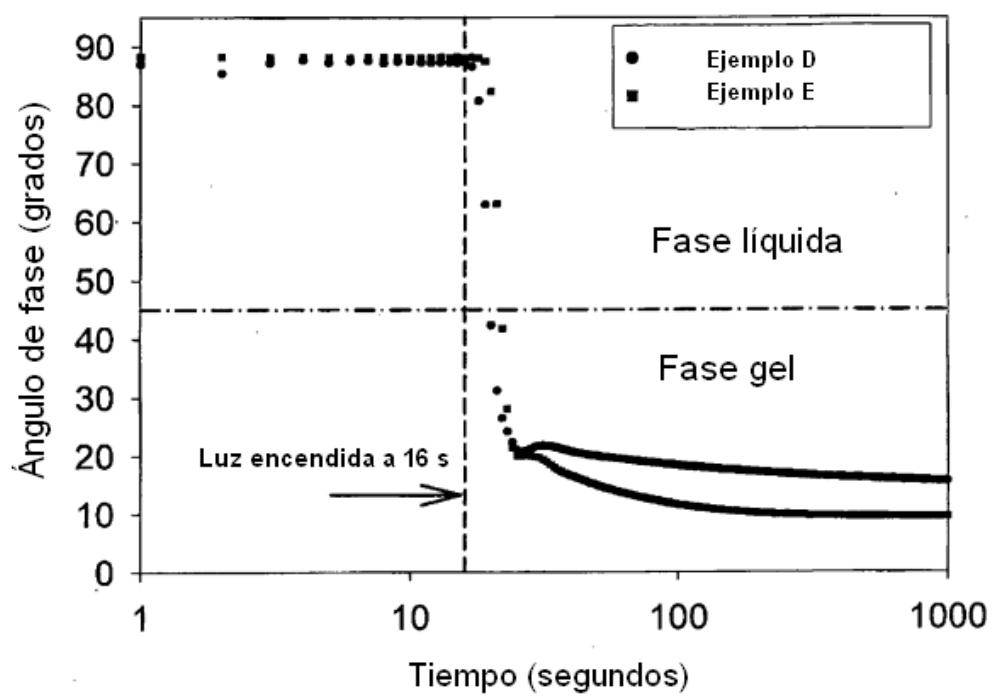


Fig. 2

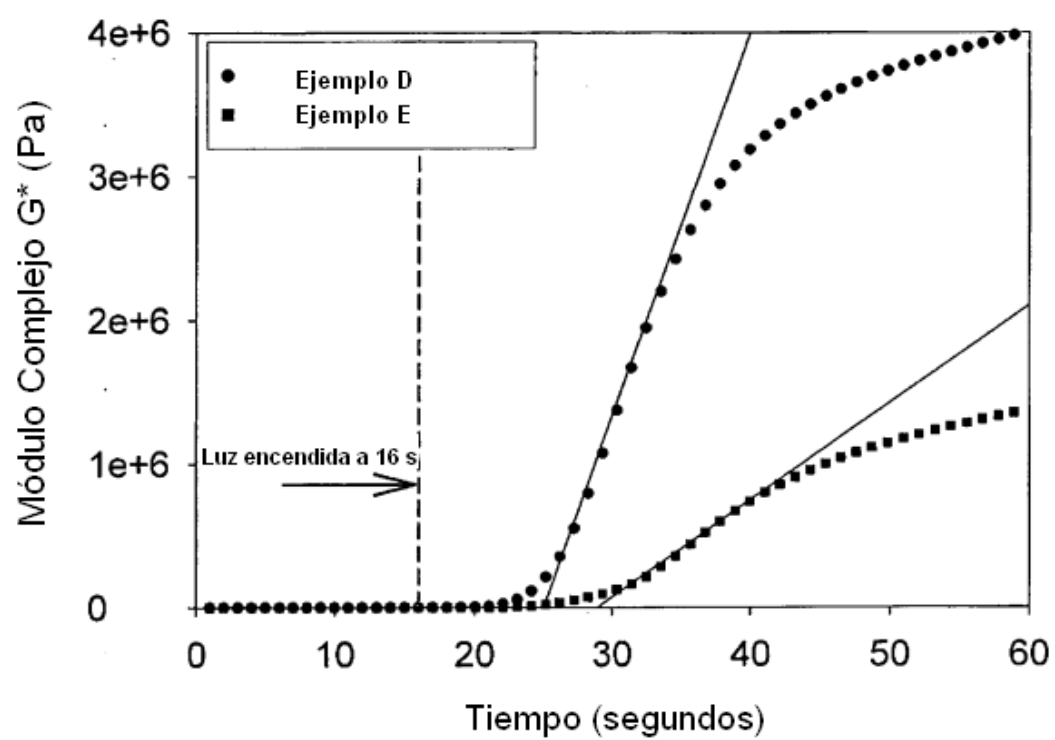


Fig. 3

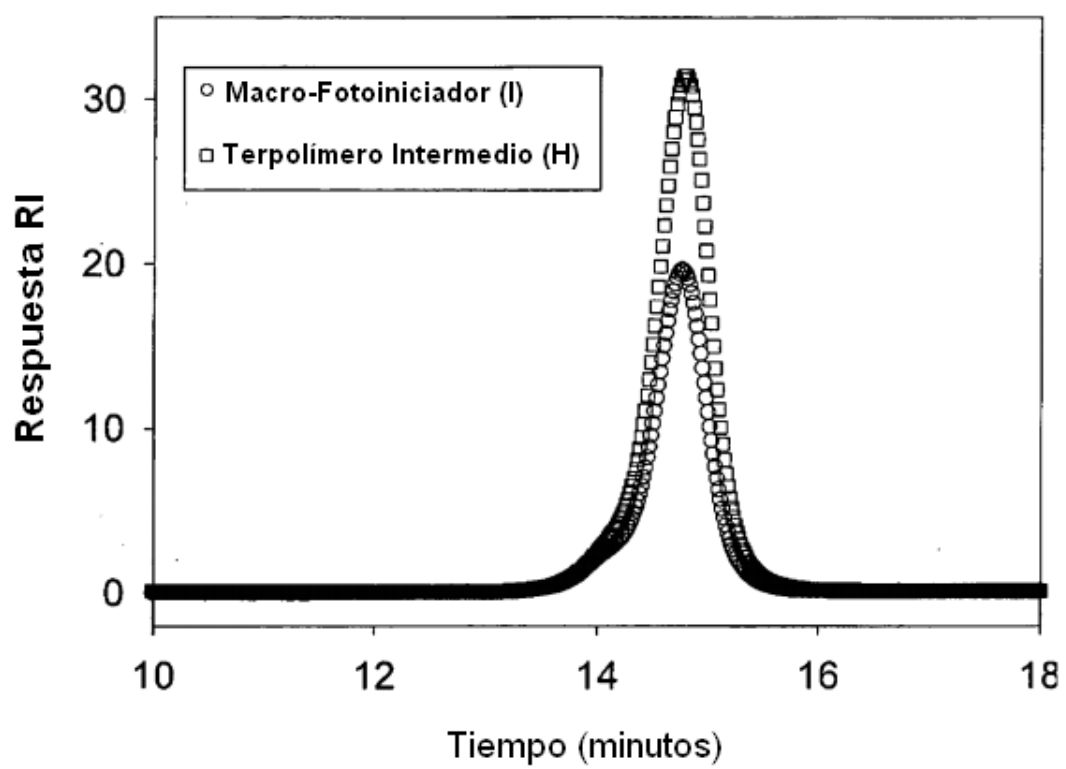


Fig. 4(a)

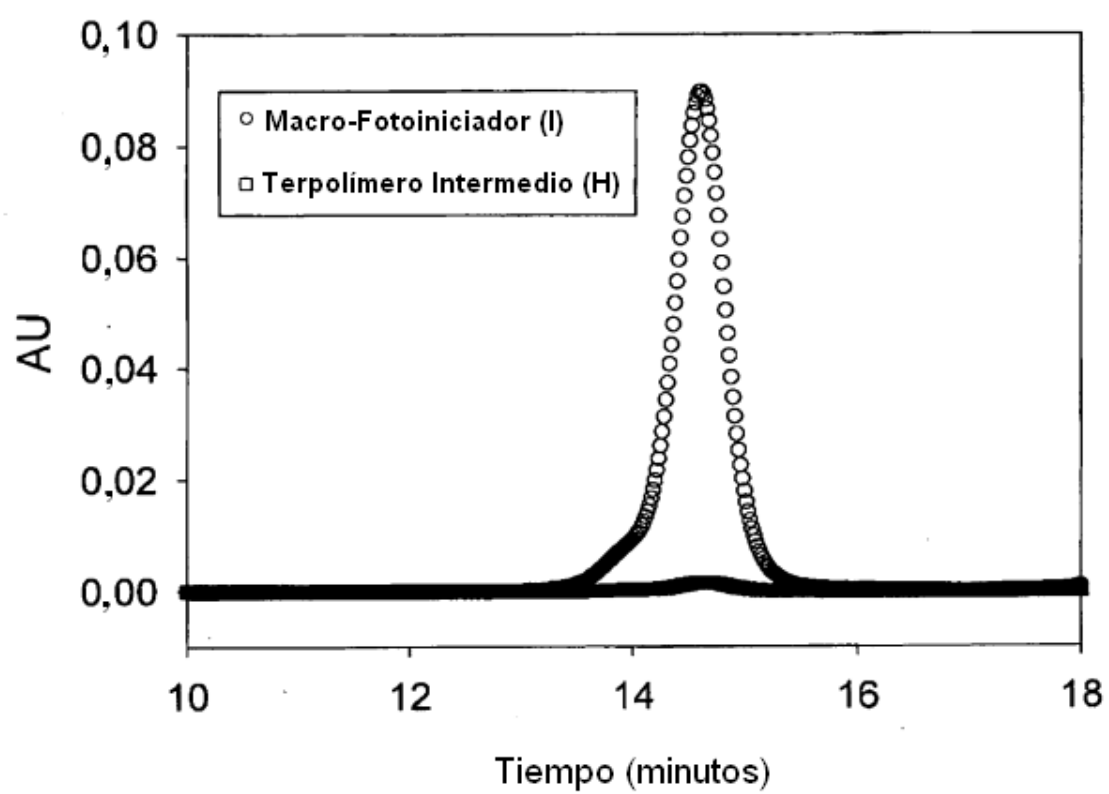


Fig. 4(b)