

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 866**

51 Int. Cl.:

C08G 77/04 (2006.01)

C08G 77/06 (2006.01)

C09J 183/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.03.2015 PCT/CN2015/073943**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2016 WO16141547**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.03.2015 E 15884230 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3268411**

54 Título: **Un poliorganosiloxano y una composición adhesiva curable por humedad y radiación que comprende el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.06.2020

73 Titular/es:

HENKEL IP & HOLDING GMBH (50.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE y
HENKEL AG & CO. KGAA (50.0%)

72 Inventor/es:

LU, ZHIXIANG;
LI, JINYOU;
LI, ZHIMING;
LU, ZHENG y
ZHANG, YONG

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 769 866 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

Un poliorganosiloxano y una composición adhesiva curable por humedad y radiación que comprende el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un poliorganosiloxano y una composición adhesiva curable por humedad y radiación que comprende el mismo, en particular, a un poliorganosiloxano y una composición adhesiva curable por humedad y radiación usada en un adhesivo líquido óptico transparente (LOCA) para dispositivo portátil y pantalla (HHDD)

10

Antecedentes

En las aplicaciones de visualización, los adhesivos ópticos transparentes (OCA) o los adhesivos ópticos transparentes líquidos (LOCA) se usan usualmente para unir un panel táctil o vidrio de cubierta a un sustrato que podría ser sensible a la distorsión. Los adhesivos ópticos transparentes utilizados en el área de los HHDD tendrán un problema potencial de fuga de luz después del uso a largo plazo, especialmente para pantallas grandes después de un cambio de temperatura/humedad a largo plazo. La causa raíz es la acumulación de estrés en el sustrato sensible a la distorsión y en el adhesivo. El estrés dará como resultado el cambio de orientación de las moléculas en el sustrato. Como resultado, la ruta de la luz cambiará, y la luz del dispositivo se guiará hacia los bordes, y a su vez se reducirá la calidad de las imágenes.

20

Se han realizado muchos esfuerzos para proporcionar LOCAs que puedan disminuir o eliminar significativamente la acumulación de estrés y evitar la fuga de luz.

25

Por ejemplo, el documento US 20130271828 A1 divulga una capa de unión óptica que incluye una película óptica, por ejemplo película adhesiva sensible a la presión (PSA) y un primer adhesivo líquido ópticamente transparente (LOCA) colocado junto a la película óptica. El LOCA se utilizó para aliviar el estrés en el PSA y en el polarizador. Sin embargo, el proceso se vuelve más complicado, ya que se requieren dos etapas para la aplicación de PSA y LOCA. Además, el LOCA se curó instantáneamente, y el estrés del PSA durante la pavimentación y el estrés del LOCA durante el curado se sumarán.

30

El documento US 5,795,650 A divulga una lámina adhesiva sensible a la presión que comprende una capa de material base; y una capa adhesiva sensible a la presión que contiene una composición adhesiva sensible a la presión y un plastificante, en donde el peso molecular promedio en peso del polímero principal de la composición adhesiva sensible a la presión de la capa adhesiva sensible a la presión es de 600,000 a 2,000,000. Se supone que el plastificante es efectivo para relajar el estrés debido a la contracción del polarizador. Sin embargo, el uso de un PSA con la capacidad de relajar el estrés para aliviar la acumulación de estrés en una unidad polarizadora muestra una durabilidad insuficiente para resistir la formación y el crecimiento de burbujas y el levantamiento de bordes en condiciones de alta temperatura y alta humedad.

35

40

El documento US 6,800,366 B2 divulga una composición de PSA basada en acrílico que comprende un componente que tiene un coeficiente óptico de estrés positivo. El propósito de introducir el componente era compensar la birrefringencia causada por el estrés en el polarizador y el PSA. Sin embargo, el control de la compensación no puede ser preciso debido al complicado cambio en las estructuras del polarizador y el PSA durante los ciclos térmicos. Además, no se puede evitar la fuga de luz.

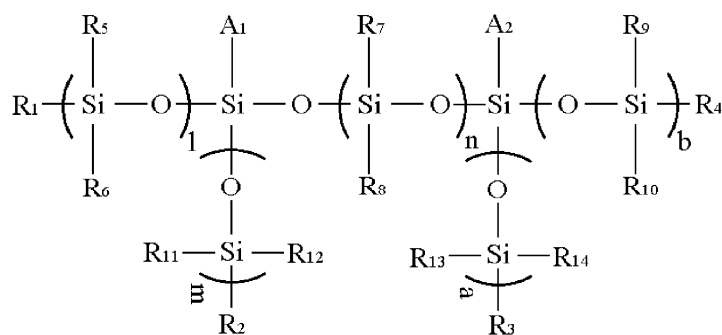
45

Como tal, sigue existiendo la necesidad de desarrollar una composición adhesiva mejorada que pueda resolver el problema de la acumulación del estrés y la fuga de luz, mientras se mantienen otras prestaciones tales como alta transmitancia y alta estabilidad bajo alta temperatura/humedad.

50

Resumen de la invención

Un aspecto de la presente invención es un poliorganosiloxano representado por la fórmula estructural (1):



(1)

en donde:

5 R₁ a R₁₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₂ y (met)acriloxi,

a es un entero desde 0 hasta 1000,

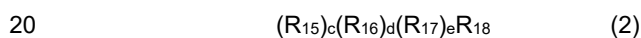
10 b es un entero desde 0 hasta 1000,

l es un entero desde 0 hasta 1000,

m es un entero desde 1 hasta 1000,

15 n es un entero desde 1 hasta 1500,

A₁ y A₂ están cada uno independientemente representados por la fórmula (2):



en donde:

25 R₁₅ es alquileno C₁-C₂₀,

R₁₆ es arileno C₆-C₂₁,

R₁₇ es alquileno C₁-C₂₀,

30 R₁₈ es (met)acriloxi,

c es un entero desde 0 hasta 10,

d es un entero desde 0 hasta 10, y

35 e es un entero desde 0 hasta 10.

Otro aspecto es un proceso para producir el poliorganosiloxano de acuerdo con la presente invención, que comprende las etapas de:

40 (1) proteger en el extremo un poliorganosiloxano terminado en silanol con un alcóxido que tiene un grupo (met)acriloxi;

45 (2) extender la cadena del poliorganosiloxano obtenido en la etapa (1) haciendo reaccionar con un poliorganosiloxano terminado en silanol; y

(3) proteger en el extremo los grupos de silanol residuales contenidos en el producto obtenido en la etapa (2).

Aún otro aspecto es una composición curable por humedad y radiación, que comprende:

50 (a) el poliorganosiloxano de acuerdo con la presente invención,

(b) un fotoiniciador,

(c) un catalizador de humedad,

(d) un plastificante reactivo, y

(e) opcionalmente, un entrecruzador de humedad.

5 Aún otro aspecto es un producto de reacción curado de la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención.

10 Aún otro aspecto es un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con la composición adhesiva curable por humedad y radiación o el producto curado de acuerdo con la presente invención.

15 Aún otro aspecto es el uso del poliorganosiloxano, la composición adhesiva curable por humedad y radiación o el producto curado de acuerdo con la presente invención en la fabricación de paneles de visualización, paneles táctiles o dispositivos ópticos.

Otras características y aspectos del asunto objeto se exponen con mayor detalle a continuación.

20 Descripción detallada

Un experto en la técnica debe entender que la presente discusión es una descripción de realizaciones de ejemplo solamente, y no pretende limitar los aspectos más amplios de la presente invención.

25 Como se usa en el presente documento, el término "alquilo C₁-C₂₀" se refiere a una unidad estructural monovalente lineal o ramificada que contiene solo enlaces simples entre átomos de carbono en la unidad estructural y que incluye, por ejemplo, alquilo C₁-C₁₈-, C₁-C₁₂-, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₆- o C₁-C₄-. Ejemplos de los mismos son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-pentilo, n-hexilo, heptilo, 2,4,4-trimetilpentilo, 2-etilhexilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-eicosilo.

30 Como se usa en el presente documento, "grupo alqueno C₂-C₂₀" se refiere a un hidrocarburo de cadena lineal o ramificada que tiene de dos a veinte átomos de carbono, con al menos una insaturación, e incluye, por ejemplo, alqueno C₂-C₁₈-, C₂-C₁₂-, C₂-C₁₀-, C₂-C₈-, C₂-C₆- o C₂-C₄-. Ejemplos típicos son grupos tales como vinilo, alilo, 1-propen-2-ilo, 1-buten-4-ilo, 2-buten-4-ilo y 1-penten-5-ilo.

35 Como se usa en el presente documento, el término "alcoxilo C₁-C₂₀" se refiere al grupo -O-R en donde R es alquilo C₁-C₂₀ como se definió anteriormente, e incluye, por ejemplo, alcoxilo C₁-C₁₈-, C₁-C₁₂-, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₆- o C₁-C₄-.

40 Como se usa en el presente documento, el término "arilo C₆-C₂₀" se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado monovalente de 6 a 20 átomos de carbono que tiene un solo anillo (por ejemplo, fenilo) o múltiples anillos condensados (fusionados), en donde al menos un anillo es aromático (por ejemplo, naftilo, dihidrofenantrenilo, fluorenilo o antrilo). Ejemplos preferidos incluyen fenilo, naftilo, fenantrenilo y similares.

45 Como se usa en el presente documento, el término "alquilarilo C₇-C₂₂" se refiere a grupos arilo que tienen de 7 a 22 átomos de carbono y un sustituyente alquilo, que incluye metilfenilo, etilfenilo, metilnaftilo, etilnaftilo y similares.

50 Como se usa en el presente documento, el término "alquileo C₁-C₂₀" se refiere a una unidad estructural lineal o ramificada divalente que contiene solo enlaces simples entre átomos de carbono en la unidad estructural y que incluye, por ejemplo, alquileo C₁-C₁₈-, C₁-C₁₂-, C₁-C₁₀-, C₁-C₈-, C₁-C₆- o C₁-C₄-. Ejemplos de los mismos son metileno, etileno, propileno, isopropileno, n-butileno, sec-butileno, isobutileno, tert-butileno, n-pentileno, n-hexileno, n-heptileno, 2,4,4-trimetilpentileno, 2-etilhexileno, n-octileno, n-nonileno, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-hexadecilo, n-octadecilo y n-eicosileno.

55 Como se usa en el presente documento, el término "arileno C₆-C₂₀" se refiere a un grupo carbocíclico aromático insaturado divalente de 6 a 20 átomos de carbono que tiene un solo anillo (por ejemplo, fenileno) o múltiples anillos condensados (fusionados), en donde al menos un anillo es aromático (por ejemplo, nafileno, dihidrofenantrenileno, fluorenileno o antrileno). Ejemplos preferidos incluyen fenileno, nafileno, fenantrenileno y similares.

60 Como se usa en el presente documento, el término "grupo (met)acriloxi" representa tanto grupos acriloxi como metacriloxi.

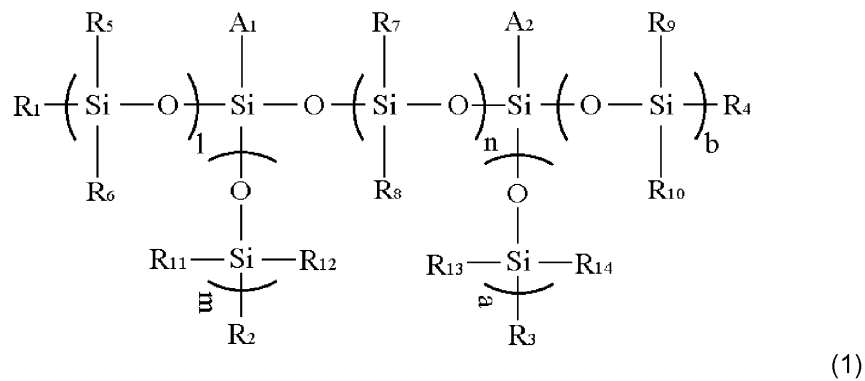
65 Como se usa en el presente documento, los grupos anteriores pueden estar adicionalmente sustituidos o no sustituidos. Cuando están sustituidos, los átomos de hidrógeno en los grupos se reemplazan por grupos sustituyentes que son uno o más grupos seleccionados independientemente de alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquino, arilo, heteroarilo, heteroalícilo, aralquilo, heteroaralquilo, (heteroalícilo)alquilo, hidroxilo, hidroxilo protegido, alcoxi, ariloxi, acilo, éster, mercapto, alquiltio, ariltio, ciano, halógeno, carbonilo, tiocarbonilo, O-

carbamilo, N-carbamilo, O-tiocarbamilo, N-tiocarbamilo, C-amido, N-amido, S-sulfonamido, N-sulfonamido, C-carboxi, C-carboxi protegido, O-carboxi, isocianato, tiocianato, isotiocianato, nitro, sililo, sulfenilo, sulfinilo, sulfonilo, haloalquilo, haloalcoxi, trihalometanosulfonilo, trihalometanosulfonamido y amino, incluidos grupos amino mono y disustituídos, y los derivados protegidos de los mismos. En caso de que un arilo esté sustituido, los sustituyentes en un grupo arilo pueden formar un anillo no aromático fusionado con el grupo arilo, que incluye un cicloalquilo, cicloalqueno, cicloalquinilo y heterociclilo.

Todos los porcentajes, partes y relaciones se basan en el peso total de las composiciones de la presente invención, a menos que se especifique otra cosa. Todos de tales pesos que pertenecen a los ingredientes listados se basan en el nivel activo y, por lo tanto, no incluyen portadores o subproductos que pueden estar incluidos en materiales disponibles comercialmente.

El poliorganosiloxano

En un aspecto, la presente divulgación está dirigida generalmente a un poliorganosiloxano representado por la fórmula estructural (1):



en donde:

R₁ a R₁₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₂ y (met)acriloxi,

a es un entero desde 0 hasta 1000,

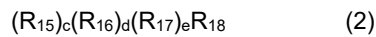
b es un entero desde 0 hasta 1000,

l es un entero desde 0 hasta 1000,

m es un entero desde 1 hasta 1000,

n es un entero desde 1 hasta 1500,

A₁ y A₂ están cada uno independientemente representados por la fórmula (2):



en donde:

R₁₅ es alqueno C₁-C₂₀,

R₁₆ es arileno C₆-C₂₁,

R₁₇ es alqueno C₁-C₂₀,

R₁₈ es (met)acriloxi,

c es un entero desde 0 hasta 10,

d es un entero desde 0 hasta 10, y

e es un entero desde 0 hasta 10.

En una realización, R₁ a R₁₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alqueno C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀, aralquilo C₇-C₂₂ y (met)acriloxi, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ y aralquilo C₇-C₁₆, más preferiblemente alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆.

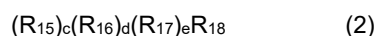
En una realización, al menos uno de R₁ a R₄ es alcoxilo C₁-C₈, y los otros de R₁ a R₁₄ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, alqueno C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ y aralquilo C₇-C₁₆. Más preferiblemente, al menos dos de R₁ a R₄ es alcoxilo C₁-C₆, y los otros de R₁ a R₁₄ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, metoxi, etoxi, propoxi, n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, tert-butoxi, n-pentoxi, n-hexoxi, etc.

En una realización preferida, al menos dos de R₁ a R₄ son alcoxilo C₁-C₆, preferiblemente metoxi, y los otros de R₁ a R₁₄ son independientemente alquilo C₁-C₆, preferiblemente metilo.

En otra realización preferida, R₁ a R₁₄ es cada uno independientemente alquilo C₁-C₆, preferiblemente metilo.

En otra realización, los índices a, b, l y m son cada uno independientemente de un entero de 1 a 800, preferiblemente de 50 a 400, y n es un entero de 1 a 1200, preferiblemente de 100 a 800.

En aún otra realización, con respecto a A₁ y A₂ representados por la fórmula:



R₁₅ es alqueno C₁-C₈, preferiblemente alqueno C₁-C₄, más preferiblemente metileno o etileno. R₁₆ es alqueno C₆-C₉, preferiblemente fenileno o naftaleno. R₁₇ es alqueno C₁-C₈, preferiblemente alqueno C₁-C₄, más preferiblemente metileno o etileno. El índice c es un entero de 1 a 5, preferiblemente de 1 a 3, d es un entero de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3, y e es un entero de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 3.

En una realización preferida, R₁₅ es metileno, a es 3, b y c son 0 y, por lo tanto, A₁ y A₂ son cada uno independientemente un grupo (met)acriloxipropilo, preferiblemente un grupo acriloxipropilo.

En otra realización preferida, R₁₅ es etileno, R₁₆ es fenileno, R₁₇ es metileno, a, b y c son 1, y así A₁ y A₂ son cada uno independientemente un grupo (met)acriloximetilfenileno, preferiblemente un grupo acriloximetilfenileno.

En una realización, la presente invención proporciona un poliorganosiloxano representado por fórmula (1), en donde n = 430, m y a = 68, l y b = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₂, R₃, R₅ a R₁₄ = metilo, R₁ y R₄ = metoxi.

En otra realización, la presente invención proporciona un poliorganosiloxano representado por fórmula (1), en donde n, a, y m = 190, l y b = 0, A₁ y A₂ = metacriloximetilo, R₁ a R₁₄ = metilo.

En otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de poliorganosiloxanos, cada uno representado por la fórmula (1), en donde:

(i) n = 430, m y a = 68, l y b = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ y R₄ = metoxi, y R₂, R₃, R₅ a R₁₄ = metilo;

(ii) n = 430, l, m y a = 68, b = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ a R₃ y R₅ a R₁₄ = metilo, y R₄ = metoxi; y

(iii) n = 430, l, m, a y b = 68, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ a R₁₄ = metilo.

En aún otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de poliorganosiloxanos, cada uno representado por la fórmula (1), en donde:

(i) n = 430, m y a = 68, l y b = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ y R₄ = metoxi, y R₂, R₃, R₅ a R₁₄ = metilo;

(ii) n = 430, m = 68, a, b y l = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ = metoxi, R₂ a R₁₄ = metilo; y

(iii) m y n = 430, a = 68, b y l = 0, A₁ y A₂ = acriloxipropilo, R₁ y R₄ = metoxi, y R₂, R₃, R₅ a R₁₄ = metilo.

En aún otra realización, la presente invención proporciona una mezcla de poliorganosiloxanos, cada uno representado por la fórmula (1), en donde:

(i) n, a y m = 190, l y b = 0, A₁ y A₂ = metacriloximetilo, R₁ a R₁₄ = metilo;

(ii) n = 190, m = 190, l, a y b = 0, A₁ y A₂ = metacriloximetilo, R₁ a R₃ y R₅ a R₁₄, R₄ = metoxi; y

(iii) m y n = 190, l, a y b = 0, A₁ y A₂ = metacriloximetilo, R₁ a R₁₄= metilo.

5 Las mezclas de poliorganosiloxano de acuerdo con la presente invención pueden comprender grupos (met)acriloxi y alcoxilo en la estructura. Estos grupos permiten que los poliorganosiloxanos se curen cuando se exponen a la humedad y a la fotorradiación.

Preparación del poliorganosiloxano.

10 El poliorganosiloxano de acuerdo con la presente invención se prepara mediante el proceso que comprende las etapas de:

(1) proteger en el extremo el poliorganosiloxano terminado en silanol (1) con un alcoxisilano que tiene un grupo (met)acriloxi;

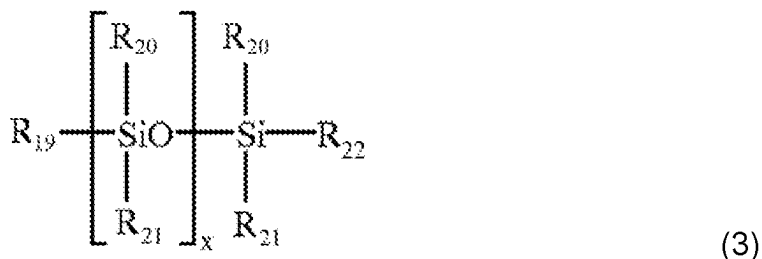
15 (2) extender la cadena del poliorganosiloxano obtenido en la etapa (1) haciendo reaccionar el poliorganosiloxano con poliorganosiloxano terminado en silanol (2); y

(3) proteger en el extremo los grupos residuales de silanol contenidos en el producto obtenido en la etapa (2).

20 Más específicamente, en la etapa (1), los reactivos se hacen reaccionar con agitación en ausencia de humedad y en presencia de catalizador de organolitio hasta que se haya producido la cantidad deseada de cubrimiento con silanol. La relación equivalente deseada de grupos silanol a alcoxisilano es preferiblemente de aproximadamente 1:0.95 a aproximadamente 1:1.5, y más preferiblemente de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 1:1.2.

25 Cualquier material volátil que permanezca en la mezcla de reacción después de que el cubrimiento haya alcanzado el nivel requerido puede eliminarse mediante un calentamiento suave, por ejemplo 50°C a 100°C bajo presión reducida. Se puede pasar un gas inerte a través de la mezcla de reacción durante la eliminación de los materiales volátiles.

30 El reactivo terminado en silanol utilizado en la etapa (1) puede ser prácticamente cualquier material útil terminado en silanol dentro de la fórmula (3):



35 en donde R₂₀ y R₂₁ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₂; R₁₉ y R₂₂ se seleccionan del grupo que consiste en hidroxilo, alquilo C₁-C₂₀, alcoxilo C₁-C₂₀, alquenilo C₂-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₂₀ y aralquilo C₇-C₂₂, y al menos uno de R₁₉ y R₂₂ es hidroxilo; y x es de aproximadamente 1 a aproximadamente 1,200, tal como aproximadamente 10 a aproximadamente 1,000. El poliorganosiloxano terminado en silanol en la etapa (1) es un polidimetilsiloxano terminado en α, ω-hidroxilo o un polidimetilsiloxano terminado en ω- hidroxilo

40 Preferiblemente, R₂₀ y R₂₁ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ y aralquilo C₇-C₁₆. Más preferiblemente, R₂₀ a R₂₁ se seleccionan cada uno independientemente de alquilo C₁-C₆ y alcoxilo C₁-C₆, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, metoxi, etoxi, propoxi, n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, tert-butoxi, n-pentoxi, n-hexoxi, etc. Lo más preferiblemente, R₁₉ y R₂₀ son ambos metilo.

45 En una realización, R₁₉ es hidroxilo y R₂₂ se selecciona del grupo que consiste en alquilo C₁-C₈, alcoxilo C₁-C₈, alquenilo C₂-C₈, cicloalquilo C₃-C₈ y aralquilo C₇-C₁₆, más preferiblemente alquilo C₁-C₆ y C₁-C₆ alcoxilo, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, pentilo, hexilo, metoxi, etoxi, propoxi, n-butoxi, sec-butoxi, isobutoxi, tert-butoxi, n-pentoxi, n-hexoxi, etc., y por lo tanto el reactivo es un poliorganosiloxano terminado en monosilanol, preferiblemente polidimetilsiloxano terminado en monosilanol.

50 En otra realización, R₁₉ y R₂₂ son ambos hidroxilo, y por lo tanto el reactivo es un poliorganosiloxano terminado en disilanol, preferiblemente polidimetilsiloxano terminado en disilanol.

55 Las viscosidades de los organopolisiloxanos terminados en silanol en la etapa (1) están dentro del rango de aproximadamente 1 cps a aproximadamente 150,000 cps, preferiblemente de aproximadamente 100 cps a

hidroxilo), y el poliorganosiloxano terminado en silanol (2) es un poliorganosiloxano terminado en disilanol, preferiblemente polidimetilsiloxano terminado en disilanol (polidimetilsiloxano terminado en α , ω -hidroxilo).

5 En otra realización preferida, el poliorganosiloxano terminado en silanol (1) es un poliorganosiloxano terminado en disilanol, preferiblemente polidimetilsiloxano terminado en disilanol, y el poliorganosiloxano terminado en silanol (2) es un poliorganosiloxano terminado en monosilanol, preferiblemente polidimetilsiloxano terminado en monosilanol.

10 En otra realización preferida, los dos poliorganosiloxanos terminados en silanol (1) y (2) son poliorganosiloxanos terminados en disilanol, preferiblemente polidimetilsiloxanos terminados en disilanol. Como tal, la protección en el extremo de la etapa (1) y la extensión de la cadena en la etapa (2) se experimentan simultáneamente durante la reacción.

15 La reacción en la etapa (2) se puede llevar a cabo a temperaturas de aproximadamente temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) hasta aproximadamente 150°C. La temperatura a la que se llevan a cabo las etapas depende de los reactivos particulares seleccionados, la identidad y la cantidad de los componentes del sistema catalítico y el tiempo en que puede transcurrir la reacción.

20 En la etapa (3), los silanoles residuales contenidos en el poliorganosiloxano obtenido en la etapa (2) y un agente de protección en el extremo se hacen reaccionar con agitación en ausencia de humedad y en presencia de catalizador de organolitio hasta que el grupo silanol residual en el producto esté protegido en el extremo.

25 El catalizador de organolitio en las etapas (3) puede ser el mismo que el usado en la etapa (1) y/o (2), y la cantidad de litio en la mezcla de reacción es de 1 ppm a aproximadamente 1000 ppm, preferiblemente de aproximadamente 5 ppm a aproximadamente 500 ppm, tal como de aproximadamente 8 ppm a aproximadamente 200 ppm, con base en el peso de los reactivos en la etapa (2).

30 Preferiblemente, los catalizadores de organolitio en las etapas (1) a (3) son idénticos, por ejemplo, n-butil-litio, y así el catalizador de organolitio en una cantidad suficiente para las etapas (1) a (3) se agrega en la etapa (1) en aras de la simplificación del proceso.

Después de la reacción, el catalizador de organolitio puede hacerse reaccionar con dióxido de carbono, precipitarse como carbonato de litio y eliminarse de la mezcla de reacción por medios de separación líquido-sólido tales como centrifugación, filtración y similares.

35 No existe una limitación particular para el agente de protección en el extremo. El experto en la técnica conoce el agente de protección en el extremo, por ejemplo, los silanos que tienen una funcionalidad de protección en el extremo. Estos son silanos que no contienen ningún radical estéricamente voluminoso y, por lo tanto, también pueden reaccionar con los silanoles residuales contenidos en el poliorganosiloxano.

40 Los silanos adecuados utilizados como agente de protección en el extremo son, por ejemplo, dimetildimetoxisilano o hexametildisilazano.

Composición curable por humedad y radiación

45 En otro aspecto, la presente invención proporciona una composición curable por humedad y radiación, que comprende los componentes:

50 (a) el poliorganosiloxano de acuerdo con la presente invención,

(b) un fotoiniciador,

(c) un catalizador de humedad,

55 (d) un plastificante reactivo, y

(e) opcionalmente, un entrecruzador de humedad.

Componente (a)

60 El poliorganosiloxano como se describió anteriormente está presente en una cantidad del 20 al 90% en peso, preferiblemente del 30 al 80% en peso, con base en el peso total de los componentes. Una mezcla de diferentes poliorganosiloxanos como se describió anteriormente puede usarse como componente (a).

65 Componente (b)

La composición adhesiva curable por humedad y radiación comprende además un fotoiniciador para iniciar el curado por radiación, preferiblemente curado por UV de la composición al recibir suficiente radiación UV.

5 No hay limitación particular para el fotoiniciador útil en la presente invención. Los fotoiniciadores adecuados incluyen, pero no se limitan a, peróxidos orgánicos, compuestos azoicos, quinonas, benzofenonas, compuestos nitrosos, haluros de acrilio, hidrazonas, compuestos mercapto, compuestos de pirilio, triacrilimidazoles, bisimidazoles, cloroalquiltriazinas, éteres de benzoina, cetales de bencilo, acetofenonas, óxidos de acilfosfina, alfa hidroxil cetonas, alfa amino cetonas, derivados de los compuestos antes mencionados y mezclas de los mismos.

10 Los fotoiniciadores de ejemplo son cetales de bencilo tales como 2,2-dimetoxi-2-fenil acetofenona (disponible de Ciba Specialty Chemicals con la marca registrada Irgacure 651); derivados de acetofenona tales como 2,2-dietoxiacetofenona ("DEAP", disponible de First Chemical Corporation); 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona ("HMPP", disponible de Ciba Specialty Chemicals con la marca registrada Darocur 1173); 1-hidroxiciclohexil-fenilcetona (disponible de Ciba Specialty Chemicals con el nombre de Irgacure 184); 2-bencil-2-N,N-dimetilamino-1-
15 (4-morfo linofenil) -1-butanona (disponible de Ciba Specialty Chemicals bajo la marca registrada Irgacure 369); 2-metil-1-(4-(metiltio)fenil)-2-morfolinopropan-1-ona (disponible de Ciba Specialty Chemicals con la marca comercial Irgacure 907); u óxidos de acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina ("TPO", disponible de Ciba Specialty Chemicals en mezclas al 50/50% en peso con HMPP (como Irgacure 4265)), óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (disponible de Ciba Specialty Chemicals en forma de mezclas con otras cetonas que incluyen:
20 25/75% en peso de la mezcla con HMPP como Irgacure 1700, y 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona (o HCPK) como Irgacure 1850 o 1800 dependiendo de las proporciones) u óxido de bis (2,4,6-trimetilbenzoil) -fenilfosfina (disponible de Ciba Specialty Chemicals bajo la marca registrada Irgacure 819).

25 En una realización preferida, el fotoiniciador útil en la presente invención se selecciona del grupo que consiste en óxido de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina, 1-hidroxiciclohexil-fenilcetona, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenilfosfina y la combinación de los mismos. Más preferiblemente, el fotoiniciador es 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona.

30 En la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención, el componente (b) está presente en una cantidad de 0.1 a 5% en peso, preferiblemente de 1 a 3% en peso, con base en el peso total de los componentes.

Componente (c)

35 La composición adhesiva curable por humedad y radiación comprende además un catalizador de curado por humedad el cual inicia el curado por humedad de la composición en presencia de humedad.

40 Los catalizadores de curado por humedad típicamente utilizados en las composiciones adhesivas curables por humedad y radiación de esta invención incluyen aquellos conocidos que son útiles para facilitar el curado por humedad. Los catalizadores incluyen catalizadores metálicos y no metálicos. Ejemplos de la porción metálica de los catalizadores metálicos útiles en la presente invención incluyen compuestos de estaño, titanio, zirconio, plomo, cobalto de hierro, antimonio, manganeso, bismuto y zinc.

45 En una realización, los compuestos de estaño útiles para facilitar el curado por humedad de la composición incluyen, pero no se limitan a dimetildineodecanoatoetina (disponible de Momentive Performance Materials Inc. bajo el nombre comercial de FOMREZ UL-28 A), dibutilestañodilaurato, dibutilestañodiacetato, dibutilestañodimetóxido, tinocato, isobutilestañotriceroato, dibutilestañoóxido, óxido de dibutil estaño solubilizado, dibutilestaño bis diisooctilftalato, bis-tripropoxisilil dioctilestaño, dibutilestaño bis-acetilacetona, dióxido de dibutilestaño sililado, carbometoxifenil estaño tris-uberato, triceroato de isobutilestaño, dibutirato de dimetilestaño, di-neodecanoato de dimetilestaño, tartarato de trietilestaño, dibenzoato de dibutilestaño, oleato de estaño, naftenato de estaño, butilestañotri-2-etilhexilhexoato, estañobutirato, didecilmercaptido de dioctilestaño, bis(neodecanoiloxi) dioctilstannano, dimetilbis(oleoiloxi)estannano.

50 En una realización preferida, el catalizador de curado por humedad se selecciona del grupo que consiste en dimetildineodecanoatoestaño (disponible de Momentive Performance Materials Inc. con el nombre comercial de FOMREZ UL-28, didecilmercaptido de dioctilestaño (disponible de Momentive Performance Materials Inc. con el nombre comercial de FOMREZ UL-32), bis(neodecanoiloxi)dioctilstannano (disponible de Momentive Performance Materials Inc. con el nombre comercial de FOMREZ UL-38), dimetilbis(oleoiloxi)estannano (disponible de Momentive Performance Materials Inc. con el nombre comercial de FOMREZ UL -50), y una combinación de los mismos. Más preferiblemente, el catalizador de curado por humedad es dimetildineodecanoatoestaño.

60 En la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención, el componente (c) está presente en una cantidad de 0.1 a 0.5% en peso, preferiblemente de 0.1 a 0.3% en peso, con base en el peso total de todos los componentes.

65 Componente (d)

La composición adhesiva curable por humedad y radiación puede comprender además un plastificante reactivo.

Como se usa en el presente documento, el término "plastificante reactivo" se refiere a un plastificante de alto peso molecular que tiene grupos de silicio reactivos en sus terminales o cadena principal, reacciona el poliorganosiloxano y se presenta en la red de entrecruzamiento durante el curado.

No hay limitación particular para el plastificante reactivo útil en la presente invención. Un ejemplo adecuado es un homopolímero de poliorganosiloxano lineal terminado en mono(met)acriloxi que se puede preparar por métodos convencionales conocidos en la técnica, por ejemplo, como se divulga en el documento US 6140444 A, cuyo contenido se incorpora por referencia en su totalidad. Específicamente, el homopolímero de poliorganosiloxano terminado en mono(met)acriloxi se selecciona del grupo que consiste en polidimetilsiloxanos lineales terminados por grupos ((met)acriloximetil)fenetilo, (met)acriloximetilo y (met)acriloxiproxilo. Más específicamente, el homopolímero de poliorganosiloxano usado como plastificante reactivo está terminado tanto por (met)acriloxi como alcoxi C₁ a C₂₀, preferiblemente alcoxi C₁ a C₆, más preferiblemente metilo.

En la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención, el componente (d) está presente en una cantidad del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 15 al 50% en peso, con base en el peso total de los componentes.

Componente (e)

La composición adhesiva curable por humedad y radiación puede comprender opcionalmente un entrecruzador de humedad.

Entrecruzadores de humedad de ejemplo son viniltriclorosilano, viniltrimetoxisilano, viniltrietoxisilano, β-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropilmetilodietoxisilano, γ-glicidoxipropiltriethoxisilano, γ-metacriloxipropilmetilodietoxisilano, p-estiriltrimetoxisilano, γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano, γ-metacriloxipropilmetilodietoxisilano, γ-metacriloxipropiltriethoxisilano, γ-acriloxipropiltrimetoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropilmetilodietoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-aminopropiltriethoxisilano, N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxisilano, N-2-(aminoetil)-γ-aminopropiltriethoxisilano, γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, γ-mercaptopropiltriethoxisilano, mercaptometiltrimetoxisilano, dimetoxi-3-mercaptopropilmetilosilano, 2-(2-aminoetil)tiotolueno, 2-(2-acetoxietil)tiopropil)dimetoximetilosilano, 2-(2-aminoetil)tiotolueno, dimetoximetilo-3-(3-fenoxipropil)tiopropil)silano, bis(trietoxisililpropil)disulfuro, bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro, 1,4-bis(trietoxisilil)benzoceno, bis(trietoxisilil)etano, 1,6-bis(trietoxisilil)hexano, 1,8-bis(trietoxisilil)octano, 1,2-bis(trietoxisilil)decano, bis(trietoxisililpropil)amina, bis(trietoxisililpropil)urea, tris-(3-trietoxisililpropil)isocianurato, γ-cloropropiltrimetoxisilano, γ-ureidopropiltriethoxisilano, trimetilosilanol, difenilsilanodiol, trifenilsilanol, γ-trietoxisililpropil(met)acrilato, y hexiltrimetoxisilano.

Preferiblemente, la composición adhesiva curable por humedad y radiación contiene un entrecruzador de humedad, y se selecciona del grupo que consiste en viniltrimetoxisilano, 1,6-bis(trietoxisilil)hexano, 1,8-bis(trietoxisilil)octano, γ-(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, y combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el entrecruzador de humedad es viniltrimetoxisilano disponible de Evonik bajo el nombre comercial de Dynasylan VTMO.

El componente (e) está presente en una cantidad del 1 al 5% en peso, preferiblemente del 0.1 al 3% en peso con base en el peso total de todos los componentes.

Otros componentes

La composición adhesiva curable por humedad y radiación puede comprender además uno o más aditivos opcionales, componentes de resina y similares para mejorar o modificar propiedades de la composición sellante, tales como fluidez, propiedad de dispensación, estabilidad de almacenamiento, propiedad de curado y propiedad física del producto curado.

Los componentes que pueden estar contenidos en la composición sellante según sea necesario incluyen, pero no se limitan a, por ejemplo, extensor de cadena, agente de relleno orgánico o inorgánico, agente tixotrópico, diluyente, modificador, agente colorante tal como pigmento y tinte, conservante, estabilizador, plastificante, lubricante, antiespumante, agente nivelador y similares.

El extensor de cadena adecuado útil en la presente invención incluye, pero no se limita a, polidimetilsiloxanos terminados en metoxi, etoxi, trietoxisililetilo, etc. Ejemplos de extensores de cadena son polidimetilsiloxanos terminados en metoxi tales como DMS-XM11 (disponible de Gelest, Inc., Morrisville, PA.), polidimetilsiloxanos terminados en dimetoxi (epoxipropoxipropilo) tales como DMS-EX21 (disponible de Gelest, Inc., Morrisville, Pa.), dimetilsiloxanos terminados en etoxi tales como DMS-XE11 (disponible de Gelest, Inc., Morrisville, Pa.), y polidimetilsiloxanos terminados en trietoxisililetilo tales como DMS XT11 (disponible de Gelest, Inc., Morrisville, Pa.).

Si está presente, el componente (e) está presente en una cantidad de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, con base en el peso total de todos los componentes de la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención.

5 Los agentes de relleno adecuados, que pueden usarse opcionalmente en la presente invención, incluyen, pero no se limitan a, agentes de relleno inorgánicos tales como sílica, tierra de diatomeas, alúmina, óxido de zinc, óxido de hierro, óxido de magnesio, óxido de estaño, óxido de titanio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, carbonato de magnesio, sulfato de bario, yeso, silicato de calcio, talco, perlas de vidrio, tierra blanca activada por sericita, bentonita, nitrato de aluminio, nitrato de silicio y similares; agentes de relleno orgánicos, tales como metacrilato de polimetilo,
10 metacrilato de polietilo, metacrilato de polipropilo, metacrilato de polibutilo, poli acrilonitrilo, poliestireno, polibutadieno, polipentadieno, poliisopreno, poliisopropileno y similares. El agente de relleno se puede usar solo o en combinación con el mismo.

15 Los agentes tixotrópicos adecuados, que se pueden usar opcionalmente en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, talco, sílica ahumada, carbonato de calcio superfino tratado en superficie, alúmina en partículas finas, alúmina tipo placa; compuesto en capas tal como montmorillonita, compuesto en espícula tal como fibra corta de borato de aluminio, y similares. Talco, sílica ahumada y alúmina fina son los agentes tixotrópicos preferidos.

20 En una realización, la presente invención proporciona una composición adhesiva curable por humedad y radiación que comprende:

20 a 90% en peso, preferiblemente 30 a 80% en peso del componente (a);

25 0.1 a 5% en peso, preferiblemente 1 a 3% en peso del componente (b);

0.1 a 0.5% en peso, preferiblemente 0.1 a 0.3% en peso del componente (c);

10 a 60% en peso, preferiblemente 15 a 50% en peso del componente (d);

30 1 a 5% en peso, preferiblemente 1 a 3% en peso del componente (e); y

5 a 30% en peso, preferiblemente 10 a 20% por peso de extensor de cadena,

35 en donde los porcentajes en peso se basan en el peso total de todos los componentes.

La composición adhesiva curable por humedad y radiación de la presente invención está en forma de líquido, y la viscosidad Brookfield de la composición es preferiblemente de aproximadamente 50 cps a aproximadamente 40,000 cps a 25°C. La composición adhesiva líquida en tal rango de viscosidad tiene una buena propiedad de flujo que hace que sea fácil de aplicar o inyectar sobre un sustrato. La viscosidad Brookfield aquí se mide utilizando un viscosímetro rotativo Brookfield (viscosímetro digital Brookfield, DV-II +, disponible de BROOKFIELD, EE. UU.) con un husillo a 25°C de acuerdo con ASTM D1084-1997. La selección del husillo para la prueba dependerá del nivel de viscosidad de la composición adhesiva.

45 La composición adhesiva curable por humedad y radiación de la presente invención tiene una apariencia clara y mantiene la apariencia clara y excelentes propiedades ópticas, por ejemplo, una transmitancia de luz superior al 95% y una turbidez de menos del 1% después del curado por radiación y humedad.

Preparación de la composición adhesiva curable por humedad y radiación.

50 Un mezclador equipado con un agitador mecánico, condensador, termómetro, manto calefactor, entrada de nitrógeno y un embudo de adición se carga con los componentes (a) y (d), y se calienta hasta 80°C. Los contenidos se mezclan a 120 rpm bajo vacío durante 3 horas, luego se enfrían bajo vacío a temperatura ambiente. El componente (c), (d), (e) y/o el extensor de cadena se agregan luego al mezclador bajo vacío. El vacío se rompe con nitrógeno después de 1 hora de mezcla para todos los componentes.

55 Proceso de unión de sustratos

Otro aspecto de la presente invención proporciona un proceso de unión de sustratos, que comprende,

60 (i) aplicar la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con la presente invención sobre el sustrato que se va a unir;

(ii) laminar o apilar el sustrato que se va a unir para formar un ensamblaje;

65 (iii) fotoirradiar el ensamblaje; y

(iv) colocar el ensamblaje bajo temperatura ambiente.

Específicamente, la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención puede recubrirse bajo presión sobre la superficie del sustrato siguiendo la ruta predeterminada por medio de un sistema de dispensación automático. Subsecuentemente, otro sustrato se lamina sobre el adhesivo, y la diferencia de altura entre los dos sustratos se controla mediante un dispensador, por ejemplo, Dispenser KAR03, fabricado por IINUMA-GAUGE MFG LTD. Después de que el adhesivo se autonivela en toda el área de unión, se realiza una fotoirradiación de arriba a abajo para el curado. La fuente de luz (tal como la luz ultravioleta y la luz visible) y los rayos de alta energía (tal como el haz electrónico, rayos α , rayos γ y rayos X) se pueden usar aquí para la fotoirradiación, dando preferencia a la luz ultravioleta en el rango de longitud de onda de aproximadamente 200 nm hasta aproximadamente 400 nm. La dosis de energía es de 3000 mJ/cm² o más, la densidad de potencia es de aproximadamente 100 mW/cm². La lámpara UV utilizada puede ser tal como Loctite UVALOC 1000, y el tiempo de irradiación generalmente puede ser de aproximadamente 5 s hasta aproximadamente 30 s. Como las áreas marginales están dentro de la parte no transparente, no se puede curar con radiación UV. Las partes unidas pueden curarse completamente almacenando las partes a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas, de acuerdo con el carácter curable por humedad de la presente composición adhesiva, sin necesidad de equipo y procesamiento adicional.

El producto adhesivo curado

Otro aspecto de la presente invención también proporciona un producto adhesivo curado producido a partir de la composición adhesiva curable por humedad y radiación.

Sorprendentemente, el producto adhesivo curado de la composición adhesiva de acuerdo con la presente invención es muy blando y exhibió específicamente una dureza Shore 00 más baja y una elongación mejorada, mientras que mantiene unas propiedades excelentes que incluyen una buena estabilidad a alta temperatura y humedad y una alta transparencia. Como tal, el producto adhesivo curado es adecuado para usarse en paneles de visualización, paneles táctiles y dispositivos ópticos, y puede disminuir significativamente la contracción y absorber el estrés acumulado en el sustrato, el cual se sabe que causa fugas de luz.

En una realización, el producto de reacción curado de la composición tiene una dureza Shore 00 de 0 a 50, preferiblemente de 15 a 45, después de 7 días de curado, a 25°C, medido de acuerdo con ASTM D2240.

En otra realización, el producto de reacción curado de la composición tiene una elongación del 100% al 400%, preferiblemente del 150% al 350%, después de 7 días desde el curado, a 25°C, medido de acuerdo con ASTM D412.

Uso de la composición adhesiva curable por humedad y radiación

La composición adhesiva curable por humedad y radiación de la presente invención se puede usar como un adhesivo transparente óptico líquido (LOCA) para dispositivos de mano y pantallas (HHDD), especialmente para unir o laminar diversos elementos en la fabricación de paneles de pantalla, paneles táctiles y dispositivos ópticos.

Por ejemplo, la composición adhesiva curable por humedad y radiación de la presente invención puede usarse para unir o laminar un sustrato transparente con otro sustrato transparente, o unir o laminar un sustrato transparente con un sustrato no transparente. El sustrato transparente comprende vidrio y plástico transparente, etc., y el sustrato no transparente comprende metal, plástico no transparente, cerámica, piedra, cuero y madera, etc. El plástico puede ser, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), policarbonato (PC) o poliéster (PET) etc.

Los siguientes ejemplos están destinados a ayudar a un experto en la técnica a comprender y practicar mejor la presente invención. El alcance de la invención no está limitado por los ejemplos, sino que se define en las reivindicaciones adjuntas. Todas las partes y porcentajes se basan en el peso a menos que se indique otra cosa.

Ejemplo

Síntesis de CE-APDMST-1 PDMS

Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 5 litros equipado con agitador mecánico, manto calefactor, tubo de rociado y termómetro se cargó con 350 g de un polidimetilsiloxano terminado en ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 100 cps, disponible comercialmente en AB Specialty Silicones bajo nombre comercial de MOH 100). El fluido se calentó hasta una temperatura de 60°C y se roció con nitrógeno durante un período de tiempo de 30 minutos seguido de vacío durante otros 30 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. Se añadieron secuencialmente al reactor 3-acriloxipropiltrimetoxisilano ("APTMS", 15.56 g, disponible comercialmente de Gelest) y n-butil-litio en solución de hexano (1.6 M; 0.12 ml, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). La mezcla se mantuvo a una temperatura de 60°C bajo vacío durante un período de tiempo de 3 horas.

Luego se cargó el reactor con 2187.5 g de un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 6000 cps, disponible comercialmente de Emerald Performance Materials bajo el nombre comercial de Masil SFR

ES 2 769 866 T3

6000) bajo protección de nitrógeno. El fluido se calentó hasta una temperatura de 60°C bajo vacío y se mantuvo durante un período de tiempo de 60 minutos. Se añadió lentamente dimetildimetoxisilano (10.5 g, disponible comercialmente de Gelest) al reactor bajo protección de nitrógeno, y la mezcla se mantuvo a 60°C durante un período de tiempo de 3 horas. Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador.

5 La mezcla se separó al vacío para eliminar los componentes volátiles. El producto final (designado como CE-APDMST-1 PDMS,) es una mezcla de PDMSs (polidimetilsiloxanos) terminados en acriloxipropildimetoxisililo de cadena extendida representados por la fórmula (1), en donde:

10 (i) $n = 430$, m y $a = 68$, l y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 y $R_4 =$ metoxi, y R_2, R_3, R_5 a $R_{14} =$ metilo (>80% en peso de la mezcla);

(ii) $n = 430$, l, m y $a = 68$, $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 a R_3 y R_5 a $R_{14} =$ metilo, y $R_4 =$ metoxi (aproximadamente 5% en peso de la mezcla); y

15 (iii) $n = 430$, l, m, a y $b = 68$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 a $R_{14} =$ metilo (<5% en peso de la mezcla);

Síntesis de CE-APDMST-2 PDMS

20 Un reactor de 1 galón equipado con agitador mecánico, camisa de calentamiento/enfriamiento se cargó con 1500 g (79.0%) de un polidimetilsiloxano terminado en α, ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 6000 cps, disponible comercialmente de Emerald Performance Materials con el nombre comercial de Masil SFR 6000). El fluido se calentó hasta una temperatura de 80°C y se aplicó vacío durante 60 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. Se añadieron secuencialmente al reactor APTMS (11.69 g, 0.92%, disponible comercialmente de Gelest) y n-butil-litio en solución de hexano (1.6 M; 1.21 ml, 0.042%, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). La mezcla se mantuvo a una temperatura de 60°C bajo vacío durante un período de tiempo de 1.5 horas.

30 Luego se cargó el reactor con 312 g (16.43%) de un polidimetilsiloxano terminado en ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 100 cps, disponible comercialmente en AB Speciality Silicones bajo el nombre comercial de MOH 100) bajo protección de nitrógeno. La mezcla se mantuvo a la temperatura de 60°C bajo vacío durante 2.5 horas. Se añadieron lentamente al reactor 75 g (5.92%) de dimetildimetoxisilano (disponible comercialmente de Gelest) bajo protección de nitrógeno, y la mezcla se mantuvo a 60°C durante un período de tiempo de 3 horas. Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. La mezcla se separó al vacío para eliminar los componentes volátiles. El producto final (designado como CE-APDMST-2 PDMS) es una mezcla de PDMSs terminados en acriloxipropildimetoxisililo de cadena extendida representados por la fórmula (1), en donde:

35 (i) $n = 430$, m y $a = 68$, l y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_2, R_3, R_5 a $R_{14} =$ metilo, R_1 y $R_4 =$ metoxi (>70% en peso de la mezcla);

40 (ii) $n = 430$, $m = 68$, a, b y $l = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, $R_1 =$ metoxi, R_2 a $R_{14} =$ metilo; y

(iii) m y $n = 430$, $a = 68$, b y $l = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 y $R_4 =$ metoxi, R_2, R_3, R_5 a $R_{14} =$ metilo.

45 Síntesis de CE-APDMST-3 PDMS

Un reactor de 2 galones equipado con agitador mecánico, camisa de calentamiento/enfriamiento se cargó con 4483.5 g (97.95%) de un polidimetilsiloxano terminado en α, ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 750 cps, disponible comercialmente de Emerald Performance Materials con el nombre comercial de Masil SFR 750). El fluido se calentó hasta una temperatura de 80°C y se aplicó vacío durante 60 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. Se agregaron secuencialmente metacriloximetildimetoxisilano (45,77 g, 1.0%, disponible comercialmente de Wacker con el nombre comercial XL-32) y n-butil-litio en solución de hexano (1.6 M; 3.52 ml, 0.05%, disponible comercialmente de Gelest) al reactor. La mezcla se mantuvo a una temperatura de 50°C bajo vacío durante un período de tiempo de 3 horas.

55 Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador, y se aplicó vacío 30 minutos después para eliminar los componentes volátiles. Se añadieron lentamente al reactor 45.77 g (1%) de hexametildisilazano (disponible comercialmente de Gelest) bajo protección de nitrógeno, y la mezcla se calentó hasta 120°C y se mantuvo durante un período de tiempo de 6 horas. La mezcla se separó al vacío a 120°C durante 2 horas para eliminar los componentes volátiles, y luego se enfrió hasta temperatura ambiente. El producto final (designado como PDMS CE-APDMST-3) es una mezcla de PDMSs terminados en metacriloximetildimetilsililo de cadena extendida representados por la fórmula (1), en donde:

60 (i) n, a y $m = 190$, l y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ metacriloximetilo, R_1 a $R_{14} =$ metilo (aproximadamente 80% en peso de la mezcla);

65 (ii) $n = 190$, $m = 190$, l, a y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ metacriloximetilo, R_1 a R_3 y R_5 a $R_{14} =$ metilo, y $R_4 =$ metoxi; y

(iii) m y n = 190, l, a y b = 0, A₁ y A₂ = metacriloximetilo, R₁ a R₁₄ = metilo.

Síntesis de DMA-6000

5 Un reactor de 2 galones equipado con agitador mecánico, camisa de calentamiento/enfriamiento se cargó con 4932.5 g de un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 6000 cps, disponible comercialmente de Emerald Performance Materials con el nombre comercial de Masil SFR 6000). El fluido se calentó hasta una temperatura de 50°C y se aplicó vacío durante 60 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. se añadieron secuencialmente al reactor APTMS (65 g, disponible comercialmente de Gelest) y solución de n-butil-litio en hexano (1,6 M; 3,9 ml, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). La mezcla se mantuvo a una temperatura de 50°C bajo vacío durante un período de tiempo de 4 horas. Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. La mezcla se separó al vacío para eliminar los componentes volátiles. El producto final es un homopolímero de PDMS lineal terminado en diacriloxipropildimetoxisililo, y designado como DMA-6000 usado en el ejemplo comparativo.

Síntesis de plastificante reactivo.

20 Un matraz de fondo redondo de 4 cuellos y 5 litros equipado con agitador mecánico, manto calefactor, tubo de rociado y termómetro se cargó con 2425 g de un polidimetilsiloxano terminado en ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 1000 cps, disponible comercialmente en AB Specialty Silicones bajo nombre comercial de MOH 1000). El fluido se calentó hasta una temperatura de 60°C y se roció con nitrógeno durante un período de tiempo de 30 minutos seguido de vacío durante otros 30 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. Se añadieron secuencialmente al reactor γ -acriloxipropiltrimetoxisilano ("APTMS", 36 g, disponible comercialmente de Gelest) y n-butil-litio en solución de hexano (1.6 M; 1.89 ml, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). La mezcla se mantuvo a una temperatura de 60°C bajo vacío durante un período de tiempo de 3 horas. Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador.

30 La mezcla se separó al vacío para eliminar los componentes volátiles. El producto final es un PDMS lineal terminado en monoacriloxipropildimetoxisililo, y utilizado como plastificante reactivo en las composiciones adhesivas como se muestra en la Tabla 1.

Síntesis del extensor de cadena

35 Se cargó un reactor de 2 galones equipado con agitador mecánico, camisa de calentamiento/enfriamiento con 4400 g de un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo (que tiene una viscosidad de 70 cps, disponible comercialmente de Emerald Performance Materials bajo el nombre comercial de Masil SFR 70). El fluido se calentó hasta una temperatura de 60°C y se aplicó vacío durante 60 minutos para eliminar cualquier componente volátil tal como agua y dióxido de carbono. Se añadieron secuencialmente al reactor dimetildimetoxisilano (320 g, disponible comercialmente de Gelest) y n-butil-litio en solución de hexano (1.6 M; 3.64 ml, disponible comercialmente de Sigma-Aldrich). La mezcla se mantuvo a una temperatura de 60°C bajo protección de nitrógeno durante un período de tiempo de 3 horas. Luego se añadió hielo seco (1 g) a la mezcla de reacción para inactivar el catalizador. La mezcla se separó al vacío para eliminar los componentes volátiles. El producto final se usará como extensor de cadena en los ejemplos.

45 Siguiendo el proceso de preparación mencionado anteriormente, se obtuvieron composiciones adhesivas de acuerdo con la presente invención. Los nombres y las cantidades de los componentes se listan en la Tabla 1.

Tabla 1. Las composiciones de los Ejemplos A a G (Ej. A a Ej. G)

Componente	Cantidad (% en peso)						
	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D	Ej. E	Ej. F	Ej. G comp.
CE-APDMST-1 PDMS	65.0	60.0	58.0	-	-	-	-
CE-APDMST-2 PDMS	-	-	-	36.0	48.0	-	-
CE-APDMST-3 PDMS	-	-	-	-	-	80.0	-
DMA-6000	-	-	-	-	-	-	95.8
Fotoiniciador ¹	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Catalizador de humedad ²	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Plastificante reactivo	20.8	15.8	27.8	49.8	27.8	15.8	-
Extensor de cadena ³	10	20	10	10	20	-	-

(continuación)

Componente	Cantidad (% en peso)						
	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D	Ej. E	Ej. F	Ej. G comp.
Entrecruzador de humedad ⁴	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
¹ Fotoiniciador: 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, disponible comercialmente de Ciba Specialty Chemicals bajo el nombre comercial de Darocur 1173. ² Catalizador de humedad: dimetildineodecanoatetin, disponible comercialmente en Momentive Performance Materials Inc. bajo el nombre comercial de FOMREZ UL-28. ³ Extensor de cadena: PDMS estructurado lineal protegido en el extremo con grupos metoxi sintetizados como anteriormente. ⁴ Entrecruzador de humedad: viniltrimetoxisilano disponible de Evonik bajo el nombre comercial de Dynasylan VTMO.							

5 Para las pruebas, todos los componentes (con una cantidad total de aproximadamente 50 gramos) se agregaron a un frasco de plástico que luego se hizo girar 3 veces en un mezclador de velocidad a 3000 rpm durante 30 segundos cada vez. Se vertieron 32 gramos del material en un marco de metal de 6 pulgadas x 6 pulgadas con una película de polietileno y una pieza de vidrio en cada lado, seguido de una exposición a los rayos UV de 60 segundos desde ambos lados con una intensidad UVA a 75 mW/cm². Las películas de polietileno se despegaron y los productos curados a analizar se mantuvieron en una cámara de humedad relativa al 25% y 25°C durante 7 días.

10 La dureza de acuerdo con ASTM D2240 y la elongación de acuerdo con ASTM D412 de los productos curados de las composiciones en la Tabla 1 se listan en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la prueba de los ejemplos.

Prueba	Resultados						
	Ej. A	Ej. B	Ej. C	Ej. D	Ej. E	Ej. F	Ej. G comp.
Dureza Shore 00	35	25	27	25	31	40	68
Elongación (%)	200	310	250	210	200	340	75
Después de 7 días a 25°C							

15 Como se muestra en la Tabla 1, los Ejemplos A a F son ejemplos inventivos de composiciones adhesivas que tienen los poliorganosiloxanos de cadena extendida de acuerdo con la presente invención. El ejemplo G solo comprende un homopolímero de poliorganosiloxano lineal terminado en di(met)acriloxi y se lista como un ejemplo comparativo que es un ejemplo típico de formulaciones adhesivas convencionales.

20 Como se demuestra en la Tabla 2, los resultados de dureza Shore 00 de los productos curados de los Ejemplos A a F están dentro del rango de 25 a 40, que son significativamente más bajos que el rango (50 a 70) de los adhesivos a base de silicona curados con UV convencional y con humedad, por ejemplo, Ejemplo G.

25 También está claro en la Tabla 2 que los resultados de elongación de los productos curados de los Ejemplos A a F son mucho mayores que los del Ejemplo G, lo que indica que las composiciones adhesivas de la invención son mucho más suaves que las formulaciones convencionales.

30 Se cree que tales excelentes resultados se deben a la suposición de que el control de los grupos funcionales entrecruzables en la cadena polimérica de los poliorganosiloxanos produce la mejora de la suavidad y elongación de los productos curados. Por lo tanto, el estrés acumulado en los sustratos durante el ensamblaje y las fugas de luz pueden ser absorbidas y disminuidas en gran medida por los adhesivos de la invención.

35 Además, durante la prueba, los adhesivos de la invención también exhibieron propiedades que incluyen buena adhesión a diferentes sustratos, buena transmitancia, buena estabilidad a temperatura ambiente, alta temperatura y alta humedad.

- (1) proteger en el extremo un poliorganosiloxano terminado en silanol con un alcoxisilano que tiene (met)acriloxi;
- 5 (2) extender la cadena del poliorganosiloxano obtenido en la etapa (1) haciendo reaccionar con un poliorganosiloxano terminado en silanol; y
- (3) proteger en el extremo los grupos residuales de silanol contenidos en el producto obtenido en la etapa (2).
- 10 6. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5, en donde el poliorganosiloxano terminado en silanol en la etapa (1) es un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo o un polidimetilsiloxano terminado en ω -hidroxilo.
7. El proceso de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, en donde el poliorganosiloxano terminado en silanol en la etapa (2) es un polidimetilsiloxano terminado en α,ω -hidroxilo o un polidimetilsiloxano terminado en ω -hidroxilo.
- 15 8. Una composición curable por humedad y radiación, que comprende:
- (a) el poliorganosiloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,
- (b) un fotoiniciador,
- 20 (c) un catalizador de humedad,
- (d) un plastificante reactivo, y
- 25 (e) opcionalmente, un entrecruzador de humedad.
9. La composición curable por humedad y radiación de acuerdo con la invención 8, en donde el componente (a) es una mezcla de diferentes poliorganosiloxanos con cada poliorganosiloxano de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 30 10. La composición curable por humedad y radiación de acuerdo con la invención 8, en donde el componente (a) comprende una mezcla de diferentes poliorganosiloxanos, cada poliorganosiloxano seleccionado de:
- (i) $n = 430$, m y $a = 68$, l y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 y $R_4 =$ metoxi, y R_2, R_3, R_5 a $R_{14} =$ metilo;
- 35 (ii) $n = 430$, l, m y $a = 68$, $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 a R_3 y R_5 a $R_{14} =$ metilo, y $R_4 =$ metoxi;
- (iii) $n = 430$, l, m, a y $b = 68$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 a $R_{14} =$ metilo;
- 40 (iv) $n = 430$, $m = 68$, a, b y $l = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, $R_1 =$ metoxi, R_2 a $R_{14} =$ metilo;
- (v) m y $n = 430$, $a = 68$, b y $l = 0$, A_1 y $A_2 =$ acriloxipropilo, R_1 y $R_4 =$ metoxi, y R_2, R_3, R_5 a $R_{14} =$ metilo;
- (vi) n, a y $m = 190$, l y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ metacriloximetilo, R_1 a $R_{14} =$ metilo;
- 45 (vii) $n = 190$, $m = 190$, l, a y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ metacriloximetilo, R_1 a R_3 y R_5 a $R_{14} =$ metilo, y $R_4 =$ metoxi; y
- (viii) m y $n = 190$, l, a y $b = 0$, A_1 y $A_2 =$ metacriloximetilo, R_1 a $R_{14} =$ metilo.
- 50 11. La composición curable por humedad y radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en donde el componente (a) está presente en una cantidad del 20 al 90% en peso, preferiblemente del 30 al 80% en peso, con base en el peso total de los componentes; y/o el componente (d) está presente en una cantidad del 10 al 60% en peso, preferiblemente del 15 al 50% en peso, con base en el peso total de los componentes; y/o el componente (e) está presente en una cantidad del 1 al 5% en peso, preferiblemente del 1 al 3% en peso con base en el peso total de los componentes.
- 55 12. La composición curable por humedad y radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde la composición comprende además un extensor de cadena presente en una cantidad del 5 al 30% en peso, preferiblemente del 10 al 20% en peso con base en el peso total de los componentes.
- 60 13. Un producto de reacción curado de la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12.
- 65 14. Un sustrato recubierto que está recubierto en al menos una superficie con la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 o el producto curado de acuerdo con la reivindicación 13.

15. El uso del poliorganosiloxano de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, la composición adhesiva curable por humedad y radiación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12 o el producto curado de acuerdo con la reivindicación 13 en la fabricación de paneles de visualización, paneles táctiles o dispositivos ópticos.