

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 586**

51 Int. Cl.:

C08C 19/28 (2006.01)
C08C 19/02 (2006.01)
C08F 290/12 (2006.01)
C09J 4/06 (2006.01)
C09J 11/06 (2006.01)
C09J 109/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08F 36/06 (2006.01)
C08F 36/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.12.2015 PCT/JP2015/085770**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.06.2016 WO16104473**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2015 E 15873041 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2020 EP 3239182**

54 Título: **Caucho de dieno líquido modificado, y composición de resina que contiene dicho caucho de dieno líquido modificado**

30 Prioridad:

25.12.2014 JP 2014262448
29.10.2015 JP 2015213215

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MOTODA, SATOSHI y
HIRATA, KEI

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 775 586 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Caucho de dieno líquido modificado, y composición de resina que contiene dicho caucho de dieno líquido modificado

La presente invención se refiere a un caucho de dieno líquido modificado que tiene un grupo acrililo o un grupo metacrililo y una composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado.

5 Desde el punto de vista, por ejemplo, del control de la emisión de disolventes orgánicos y la reducción de la cantidad de energía utilizada en el procedimiento de producción, las composiciones de resina curables que contienen un monómero polar tal como un acrilato o un metacrilato se han considerado como una técnica importante en diversas aplicaciones, tales como adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, agentes de recubrimiento, tintas, materiales de sellado y materiales de encapsulamiento. En particular, en el campo eléctrico y electrónico, la reducción de tamaño y
10 la reducción de peso de las partes eléctricas y electrónicas han progresado con el desarrollo de la tecnología digital. Se ha requerido una mejora en el rendimiento asociado con la reducción de tamaño y el adelgazamiento de la película para los adhesivos, adhesivos sensibles a la presión, agentes de recubrimiento, selladores, tintas, materiales de sellado y materiales de encapsulamiento utilizados para tales piezas.

15 Por ejemplo, un procedimiento de producción de piezas de precisión, tales como piezas eléctricas y electrónicas, a veces incluye una etapa de calentamiento a 200°C o superior (p. ej., una etapa de montaje de una pieza electrónica sobre un sustrato) y en tal etapa se requiere la no aparición de grietas y similares. Además, el calor se genera cuando se utilizan piezas eléctricas y electrónicas. Por lo tanto, se requiere que los materiales anteriores tengan no solo flexibilidad sino también suficiente resistencia frente al historial térmico a largo plazo con el fin de relajar la tensión generada como resultado de la expansión térmica de un sustrato mediante el uso de una capa de sellado, una capa
20 adhesiva o similares. Además, los adhesivos y agentes de recubrimiento para materiales ópticos deben tener una alta transparencia.

25 Los productos curados que satisfacen tal resistencia, transparencia y similares se pueden producir empleando una técnica conocida relacionada con una composición de resina curable obtenida mediante la adición de un polímero de dieno de bajo peso molecular que tiene un grupo metacrililo o un grupo acrililo a un metacrilato o un acrilato (p. ej., consúltese PTL 1 y PTL 2). También se conoce una técnica relacionada con una composición de resina fotocurable que contiene un polibutadieno hidrogenado funcionalizado terminalmente (consúltese PTL 3 y PTL 4).

30 Tal composición de resina curable es excelente en términos de producción de un producto curado que tiene, por ejemplo, alta flexibilidad, resistencia a la humedad, impermeabilidad y transparencia. Sin embargo, se han requerido composiciones de resina que tienen una tasa de curado más alta y una mejor trabajabilidad en los últimos años, y ha habido un margen para mejoras adicionales.

Lista de citas

Bibliografía relacionada con patentes

PTL 1: documento JPA 2003-192750

PTL 2: documento JPA 2009-029976

35 PTL 3: documento JPB 5451240

PTL 4: documento JPB 5507698

El documento EP 2 395 596 A1 describe una composición de agente de sellado para una célula solar sensibilizada por colorante.

El documento US 6 664 318 B1 describe composiciones encapsulantes con resistencia al choque térmico.

40 El documento EP 0 874 027 A2 describe una composición de resina curable por haz de electrones y un material de lámina compuesto producido a partir de la misma.

El documento EP 0 153 520 A1 describe un recubrimiento curable por radiación para un producto laminado fotográfico.

El documento US 2013/165586 A1 describe un método para producir un polibutadieno modificado con acrílico terminal o un polibutadieno hidrogenado modificado con acrílico terminal, y una composición que contiene el mismo.

45 El documento WO 2013/146015 A1 describe una composición polimerizable, un polímero, una lámina adhesiva, un método para producir un dispositivo de visualización de imágenes y un dispositivo de visualización de imágenes.

El documento WO 2013/137200 A1 describe un fundente, una composición de soldadura y un método para producir un sustrato de montaje de circuito electrónico.

El documento JP 2008 195790 A describe una composición de caucho líquido fotocurable.

El documento JP 2011 236297 A describe un método para producir un producto curado, un producto curado, un material de sellado para un componente electrónico y un material de junta para un componente electrónico.

El documento US 5 135 984 A describe materiales compuestos de poliolefina clorada modificada.

El documento US 2010/076107 A1 describe una composición de caucho líquido fotocurable.

5 En vista de lo anterior, la presente invención proporciona un caucho de dieno líquido modificado y una composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado. El caucho de dieno líquido modificado tiene una alta compatibilidad con varios monómeros, por ejemplo, monómeros polimerizables por radicales que tienen un doble enlace carbono-carbono, tales como acrilatos y metacrilatos, y se pueden utilizar para una composición de resina curable. La composición de resina curable que contiene el caucho de dieno líquido modificado tiene una tasa de curado
10 mucho mayor que la de la técnica relacionada, y un producto curado obtenido de la composición de resina tiene excelentes propiedades mecánicas, transparencia y resistencia al calor derivadas del caucho de dieno líquido modificado.

El objeto de estudio de la presente invención se caracteriza en las reivindicaciones.

15 Como resultado de estudios exhaustivos realizados por los autores de la presente invención, han encontrado que un caucho de dieno líquido modificado que tiene un grupo modificador particular en un intervalo particular de peso equivalente de grupo funcional y en el que se deriva la tasa de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono a partir de un compuesto de dieno conjugado contenido en el caucho de dieno líquido modificado está en un intervalo particular, tiene una tasa de curado muy alta y proporciona una composición de resina curable que muestra buenas propiedades mecánicas y también alta transparencia y alta resistencia al calor después del curado. De este modo, los
20 autores de la presente invención han completado la presente invención.

Es decir, la presente invención se refiere a los apartados [1] a [8] a continuación.

[1] Un caucho de dieno líquido modificado incluye un grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrilato en el mismo y una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado, en donde un doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado tiene una tasa de hidrogenación de 70 a 90% en moles, y el grupo modificador (p) tiene un peso equivalente de grupo funcional de
25 700 a 20.000 g/eq.

[2] El caucho de dieno líquido modificado de acuerdo con el apartado [1] tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 80.000.

[3] El caucho de dieno líquido modificado de acuerdo con los apartados [1] o [2] tiene una viscosidad en estado fundido de 0,1 a 5.000 Pa·s a 38°C.
30

[4] En el caucho de dieno líquido modificado de acuerdo con uno cualquiera de los apartados [1] a [3], el grupo modificador (p) se une a una cadena principal de polímero.

[5] Una composición de resina incluye un caucho de dieno líquido modificado (A) y un iniciador de polimerización por radicales (B), en donde el contenido del iniciador de polimerización por radicales (B) es de 0,1 a 20% en masa con respecto a una cantidad total de la composición de resina. El caucho de dieno líquido modificado (A) tiene un grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrilato en el mismo y contiene una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado, un doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado tiene una tasa de hidrogenación de 70 a 90% en moles, y el grupo modificador (p) tiene un peso equivalente de grupo funcional de 700 a 20.000 g/eq.
35

[6] La composición de resina de acuerdo con el apartado [5] contiene adicionalmente un monómero polimerizable por radicales (C) que tiene un doble enlace carbono-carbono, en donde la razón en masa [(A) / (C)] del caucho de dieno líquido modificado (A) con respecto al monómero (C) es de 0,01 a 100.
40

[7] Se obtiene un producto curado curando la composición de resina de acuerdo con los apartados [5] o [6].

[8] Un adhesivo óptico formado de la composición de resina de acuerdo con los apartados [5] o [6].

45 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un caucho de dieno líquido modificado que tiene una alta compatibilidad con varios monómeros, por ejemplo, monómeros polimerizables por radicales que tienen un doble enlace carbono-carbono, tales como acrilatos y metacrilatos, y que se pueden utilizar para una composición de resina curable. La composición de resina curable que contiene el caucho de dieno líquido modificado tiene una tasa de curado mucho mayor que la de la técnica relacionada, y un producto curado obtenido de la composición de resina tiene
50 excelentes propiedades mecánicas (p. ej., flexibilidad y alta resistencia), transparencia y resistencia al calor derivadas del caucho de dieno líquido modificado. También se proporciona una composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado, tiene una tasa de curado mucho mayor que la de la técnica relacionada y es excelente en términos de las propiedades anteriores.

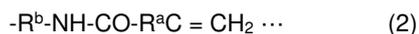
Por lo tanto, el caucho de dieno líquido modificado de acuerdo con la presente invención y la composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado se utilizan adecuadamente en campos técnicos tales como un campo eléctrico y electrónico y un campo óptico.

5 En lo sucesivo, la presente invención se describirá en detalle. En esta memoria descriptiva, "(met)acrilato" es un término colectivo para "acrilato" y "metacrilato", "bacrilo" es un término colectivo para "acrilo" y "metacrilo", y "(met)acrilolo" es un término colectivo para "acrilolo" y "metacrilolo".

[Caucho de dieno líquido modificado (A)]

10 Un caucho de dieno líquido modificado (A) de la presente invención tiene un grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrilolo en el mismo y contiene una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado. El doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado tiene una tasa de hidrogenación de 70 a 90% en moles, y el grupo modificador (p) tiene un peso equivalente de grupo funcional de 700 a 20.000 g/eq. El caucho de dieno líquido modificado (A) se puede utilizar normalmente como un producto líquido a temperatura ambiente. Tal caucho de dieno líquido modificado tiene una tasa de curado suficientemente alta, y una composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado tiene una tasa de curado mucho mayor que la de la técnica relacionada. Además, un producto curado de la composición de resina tiene excelentes propiedades mecánicas, transparencia y resistencia al calor derivadas del caucho de dieno líquido modificado.

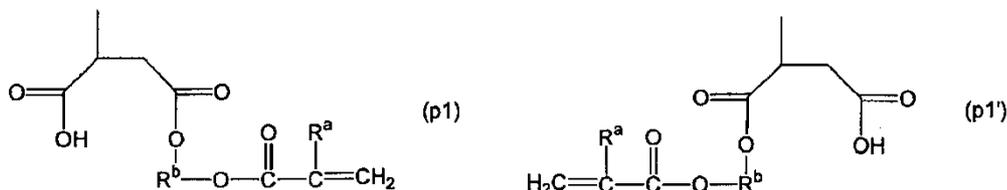
15 El grupo modificador (p) en el caucho de dieno líquido modificado (A) contiene parcialmente un grupo (met)acrilolo en el mismo. Los ejemplos del grupo modificador (p) incluyen grupos que contienen parcialmente un grupo (met)acrilolo representado por la fórmula (1) a continuación o un grupo (met)acrilamida representado por la fórmula (2) a continuación.



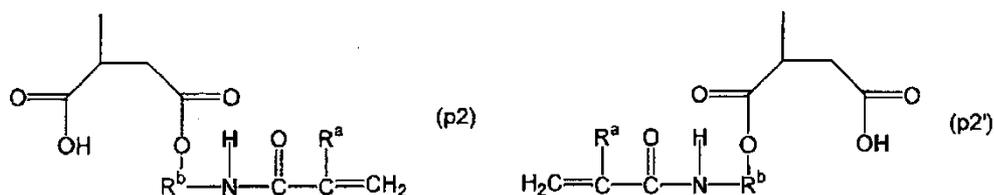
25 En las fórmulas (1) y (2), R^a representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y R^b representa un grupo alquileo o un grupo polialquilenglicol ([-(CH₂)_n-O]_m-: n representa el número de átomos de carbono en el grupo alquileo y m representa el número de unidades repetidas del polialquilenglicol) cuyo átomo de hidrógeno o átomo de carbono pueden estar sustituido con otro grupo. El número de átomos de carbono en el grupo alquileo es preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 5. Además, n para el grupo polialquilenglicol es preferiblemente de 1 a 10 y más preferiblemente de 1 a 5, y m es preferiblemente de 1 a 5. En particular, R^b es preferiblemente un grupo alquileo que tiene de 1 a 5 átomos de carbono, tal como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo butileno o un grupo pentileno. El grupo alquileo o el grupo polialquilenglicol pueden tener adicionalmente un sustituyente. Los ejemplos del sustituyente incluyen grupos alcoxi, grupos carboxi, grupos hidroxilo, grupos alquiltio, átomos de halógeno y grupos (met)acrilolo.

35 Entre ellos, el grupo modificador (p) es particularmente preferiblemente un monoéster de ácido dicarboxílico que contiene parcialmente un grupo (met)acrilolo en el mismo. En particular, el grupo modificador (p) es preferiblemente un monoéster de ácido dicarboxílico que tiene un grupo éster derivado de un (met)acrilato de hidroxialquilo o hidroxialquil (met)acrilamida. Los ejemplos del monoéster de ácido dicarboxílico que contiene parcialmente un grupo (met)acrilolo en el mismo incluyen grupos modificadores (p) que tienen estructuras representadas por las fórmulas (p1), (p1'), (p2) y (p2') a continuación.

[Quím. 1]



[Quím. 2]



En las fórmulas (p1), (p1'), (p2) y (p2'), R^a es el mismo que en las fórmulas (1) y (2), y la definición, ejemplos específicos y realizaciones preferidas de R^b son los mismos que los de las fórmulas (1) y (2).

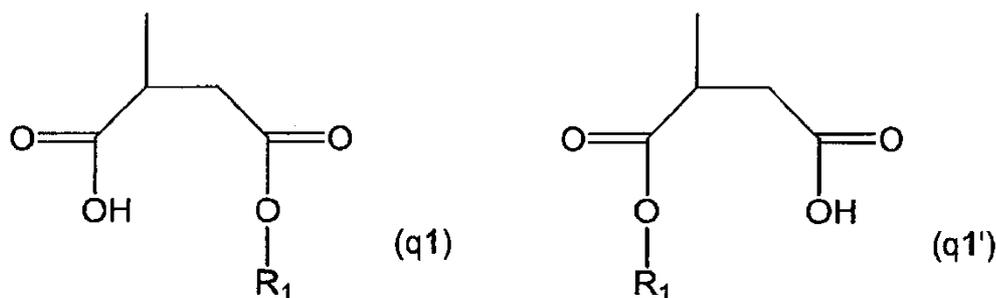
5 El peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) en el caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención es de 700 a 20.000 g/eq., preferiblemente de 1.000 a 20.000 g/eq., más preferiblemente de 1.500 a 20.000 g/eq., más preferiblemente de 2.000 a 15.000 g/eq., y más preferiblemente de 4.000 a 15.000 g/eq. Cuando el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo en el caucho de dieno líquido modificado (A) está dentro del intervalo anterior, una composición de resina curable que contiene el caucho de dieno líquido modificado (A) tiene una tasa de curado
10 suficientemente alta, y el producto curado resultante presenta una alta flexibilidad y una buena adherencia a sustratos tales como sustratos de vidrio y películas ópticas. En esta memoria descriptiva, el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) se refiere a un peso molecular del caucho de dieno líquido modificado (A) por grupo modificador (p). El peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) se determina utilizando RMN-H¹ basada en el grupo (met)acrililo contenido en el grupo modificador (p).

15 El grupo modificador (p) se puede unir a un polímero en cualquier posición tal como un extremo de polímero o una porción de cadena principal de polímero. El grupo modificador (p) se une preferiblemente a una cadena principal de polímero desde los puntos de vista del peso equivalente del grupo funcional y la facilidad de elección de un método de modificación. Cuando el grupo modificador (p) se une a una cadena principal de polímero, la cantidad del grupo modificador (p) introducido se puede incrementar en comparación con los polímeros modificados terminalmente, lo
20 que mejora las propiedades mecánicas del producto curado. En la presente invención, la cadena principal del polímero se refiere a un grupo de átomos de carbono sobre una cadena principal de un polímero constituido por enlaces carbono-carbono, excepto para los átomos de carbono en los extremos del polímero.

Además del grupo modificador (p), el caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención puede tener un grupo modificador (q) que no contiene parcialmente un grupo que tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable tal como un grupo (met)acrililo. Cuando el grupo modificador (q) está contenido en el caucho de dieno líquido modificado, la polaridad del caucho de dieno líquido modificado (A) se puede ajustar y la compatibilidad con cualquier compuesto se puede mejorar mientras que la tasa de curado del caucho de dieno líquido modificado (A) y la resistencia mecánica, la flexibilidad, la temperatura de transición vítrea y la adherencia del producto curado resultante se mantienen o mejoran.

30 El grupo modificador (q) es preferiblemente al menos uno seleccionado entre monoésteres de ácido dicarboxílico y monoamidas de ácido dicarboxílico. Una realización preferida del grupo modificador (q) es al menos una seleccionada entre monoésteres de ácido dicarboxílico representados por la fórmula (q1) o (q1') a continuación y monoamidas de ácido dicarboxílico representadas por la fórmula (q2) o (q2') a continuación.

[Quím. 3]

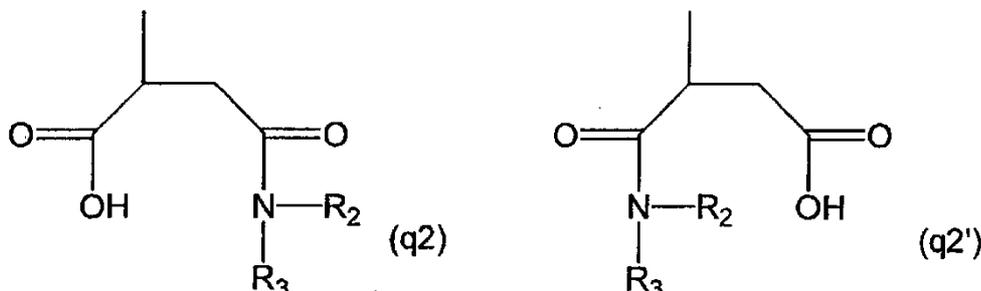


35 En las fórmulas (q1) y (q1'), R₁ representa un grupo alquilo que no contiene parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo y puede estar sustituido.

R₁ preferiblemente representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente

representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, o un grupo hexilo.

[Quím. 4]



5 En las fórmulas (q2) y (q2'), R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que no contienen parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo y pueden estar sustituido.

R₂ y R₃ preferiblemente representa un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y más preferiblemente representa un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo pentilo, o un grupo hexilo.

10 R₁, R₂ y R₃ pueden estar sustituidos, y los ejemplos del sustituyente incluyen un grupo alcoxi, un grupo alcoxisililo, un grupo carboxi, un grupo hidroxilo, un grupo alquiltio y un átomo de halógeno. El número de sustituyentes es preferiblemente de 1 a 5 y más preferiblemente de 1 a 3.

15 Entre ellos, el grupo modificador (q) es más preferiblemente un monoéster de ácido dicarboxílico y particularmente preferiblemente un monoéster de ácido dicarboxílico con un radical éster representado por la fórmula -COO-C_nH_{2n+1} (n: número entero que satisface 1 ≤ n ≤ 20) o un monoéster de ácido dicarboxílico con un radical éster representado por la fórmula -COO-C_nH_{2n+1-m}X_m (n: número entero que satisface 1 ≤ n ≤ 20, m: 1 ≤ m ≤ 2n + 1, X: sustituyente). Los ejemplos del sustituyente X incluyen el grupo alcoxi, el grupo alcoxisililo, el grupo carboxi, el grupo hidroxilo, el grupo alquiltio y el átomo de halógeno descritos anteriormente. En la presente memoria, m es preferiblemente un número entero de 1 a 5 y más preferiblemente un número entero de 1 a 3, y n es preferiblemente un número entero de 1 a 6.

20 El peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (q) en el caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 700 a 40.000 g/eq., más preferiblemente de 1.000 a 30.000 g/eq., más preferiblemente de 1.000 a 20.000 g/eq., más preferiblemente de 1.200 a 10.000 g/eq., y particularmente preferiblemente de 1.200 a 5.500 g/eq. Cuando el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (q) en el caucho de dieno líquido modificado (A) está dentro del intervalo anterior, la tasa de curado del caucho de dieno líquido modificado (A) y la resistencia mecánica, flexibilidad, temperatura de transición vítrea, y adherencia del producto curado se puede mantener o mejorar. Además, incluso cuando se realiza la mezcla con un monómero de (met)acrilato que tiene una polaridad relativamente alta, se logra una alta compatibilidad y se obtiene una composición de resina curable que tiene una alta transparencia. En esta memoria descriptiva, el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (q) se refiere al peso molecular del caucho de dieno líquido modificado (A) por un grupo modificador (q). El peso equivalente del grupo funcional del grupo de modificación (q) se puede determinar utilizando RMN-H¹ de la misma manera que en el grupo modificador (p).

30 El grupo modificador (q) se puede introducir en un extremo de polímero o una cadena lateral de polímero del caucho de dieno líquido. El grupo modificador (q) puede estar contenido solo o pueden estar contenidos dos o más grupos modificadores (q).

35 La tasa de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido modificado es de 70 a 90% en moles. Cuando la tasa de hidrogenación está dentro del intervalo anterior, el porcentaje de un doble enlace carbono-carbono no hidrogenado (el porcentaje residual del doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado) es de 10 a 30% en moles, y en la inhibición de una reacción de radicales debida a la presencia de dobles enlaces no se produce fácilmente en comparación con el caso de cauchos de dieno líquido modificado no hidrogenado (el porcentaje residual del doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado es 100% en moles). De ese modo, la tasa de curado se mejora adicionalmente. Si la tasa de hidrogenación es excesivamente alta, es decir, si la tasa de hidrogenación excede el 95% en moles, el porcentaje residual del doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado disminuye y el número de puntos de entrecruzamiento disminuye. En consecuencia, la composición de resina no se cura o no se obtiene un producto curado que tenga buenas propiedades mecánicas.

45 La tasa de hidrogenación del doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido modificado es de 70% en moles a 90% en moles desde el punto de vista de la tasa de curado,

la compatibilidad con otros materiales y las propiedades mecánicas y la resistencia al calor después del curado.

La tasa de hidrogenación del caucho de dieno líquido se puede calcular a partir de la cantidad de un doble enlace derivado de un compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido antes o después de la introducción del grupo modificador (p). La cantidad de doble enlace se puede determinar utilizando RMN-H¹.

5 La viscosidad en estado fundido a 38°C del caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 0,1 a 5.000 Pa·s, más preferiblemente de 0,1 a 4.000 Pa·s, más preferiblemente de 0,1 a 3.000 Pa·s, más preferiblemente 0,8 a 2.000 Pa·s, particularmente preferiblemente de 1,0 a 1.000 Pa·s, y lo más preferiblemente de 10 a 1.000 Pa·s. Cuando la viscosidad en estado fundido del caucho de dieno líquido modificado (A) está dentro del intervalo anterior, se logra una buena trabajabilidad en la producción de una composición de resina curable descrita más adelante. Además, la compatibilidad con un monómero (C) descrito más adelante, tal como un monómero de (met)acrilato, se puede mejorar y el sangrado después del curado tiende a reducirse. En la presente invención, la viscosidad en estado fundido del caucho de dieno líquido modificado (A) se determina con un viscosímetro de tipo B.

10 El peso molecular promedio en número (Mn) del caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 1.000 a 80.000, más preferiblemente de 3.000 a 70.000, más preferiblemente de 5.000 a 60.000, más preferiblemente de 8.000 a 50.000, y particularmente preferiblemente 10.000 a 50.000. Cuando Mn del caucho de dieno líquido modificado (A) está dentro del intervalo anterior, se obtiene una composición de resina curable que tiene una baja viscosidad que contribuye a una buena trabajabilidad, tiene una alta tasa de curado cuando se cura con rayos de energía activa y proporciona un producto curado que tiene una alta flexibilidad. En el caso en el que se requieran resistencia mecánica y capacidad de estiramiento después del curado, el peso molecular promedio en número del caucho de dieno líquido modificado (A) es preferiblemente de 10.000 a 50.000, más preferiblemente de 12.000 a 50.000, y más preferiblemente de 14.000 a 50.000. En la presente invención, el Mn del caucho de dieno líquido modificado (A) es un peso molecular promedio en número en términos de un patrón de poliestireno determinado mediante cromatografía de penetración en gel (GPC).

15 La distribución de peso molecular (Mw/Mn) del caucho de dieno líquido modificado (A) es preferiblemente de 1,0 a 8,0, más preferiblemente de 1,0 a 5,0 y más preferiblemente de 1,0 a 3,0. Cuando Mw/Mn está dentro del intervalo anterior, el caucho de dieno líquido modificado (A) obtenido muestra una pequeña variación en la viscosidad, que es más preferible.

20 Las temperaturas de transición vítrea (Tg) del caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención y un producto curado obtenido a partir de una composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado (A) son preferiblemente de -100 a 10°C, más preferiblemente -100 a 0°C, más preferiblemente -100 a -5°C, más preferiblemente -100 a -20°C, particularmente preferiblemente -100 a -30°C, y lo más preferiblemente -100 a -50°C. Cuando la Tg está dentro del intervalo anterior, por ejemplo, se mejoran la capacidad de recubrimiento de la composición de resina curable y la resistencia mecánica y flexibilidad a baja temperatura después del curado. El contenido de vinilo del caucho de dieno líquido modificado (A) es preferiblemente 99% en masa o menos y más preferiblemente 90% en masa o menos. Cuando el contenido de vinilo está dentro del intervalo anterior, la viscosidad y la Tg del caucho de dieno líquido modificado (A) se encuentran dentro de los intervalos apropiados, y mejora la facilidad de manejo. Además, la composición de resina que contiene el caucho de dieno líquido modificado (A) tiene buena capacidad de recubrimiento, y el producto curado resultante tiene alta flexibilidad y también tiene alta resistencia mecánica y alta flexibilidad a baja temperatura.

[Método para producir caucho de dieno líquido modificado (A)]

25 El caucho de dieno líquido modificado (A) se puede producir, por ejemplo, causando una reacción en la que se introduce un grupo modificador (p) en un caucho de dieno líquido no modificado (A') que contiene una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado y provocando una reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado contenido en el caucho de dieno líquido.

El caucho de dieno líquido no modificado (A') que contiene una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado puede producirse polimerizando un monómero que contiene un compuesto de dieno conjugado.

30 Los ejemplos del compuesto de dieno conjugado incluyen butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenilbutadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno. En particular, es preferible butadieno o isopreno, y es más preferible isopreno. Estos compuestos de dieno conjugado se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más.

35 El monómero que contiene un compuesto de dieno conjugado puede contener, además del compuesto de dieno conjugado descrito anteriormente, otros monómeros copolimerizables tales como un compuesto de vinilo aromático. Los ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen estireno, α -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 4-propilestireno, 4-t-butilestireno, 4-ciclohexilestireno, 4-dodecilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, 2-etil-4-bencilrestireno, 4-(fenilbutil)estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, vinilantraceno, N,N-dietil-4-aminoestireno, vinilpiridina, 4-metoxiestireno, monocloroestireno, dicloroestireno y divinilbenceno. En particular, se prefieren estireno, α -metilestireno y 4-metilestireno.

- 5 En el caucho de dieno líquido no modificado (A'), el porcentaje de la unidad de compuesto de vinilo aromático con respecto al total de la unidad de dieno conjugado y la unidad de compuesto de vinilo aromático es preferiblemente 50% en masa o menos, más preferiblemente 40% en masa o menos, y más preferiblemente 30% en masa o menos desde los puntos de vista de, por ejemplo, la compatibilidad con un monómero (C) descrito más adelante, tal como un monómero de (met)acrilato, disminución de la viscosidad y alta flexibilidad después del curado.
- Entre ellos, el caucho de dieno líquido modificado (A) se produce preferiblemente utilizando, como el caucho de dieno líquido no modificado (A'), poliisopreno o un copolímero que contiene una unidad de isopreno desde el punto de vista de la consecución de una mayor tasa de curado.
- 10 El caucho de dieno líquido no modificado (A') se puede producir, por ejemplo, mediante un procedimiento de polimerización en emulsión o un procedimiento de polimerización en solución.
- El procedimiento de polimerización en emulsión puede ser un procedimiento conocido públicamente o un procedimiento similar al procedimiento conocido públicamente. Por ejemplo, un monómero que contiene una cierta cantidad de dieno conjugado se emulsiona en presencia de un emulsionante, y la polimerización en emulsión se realiza utilizando un iniciador de polimerización por radicales.
- 15 Los ejemplos del emulsionante incluyen sales de ácidos grasos de cadena larga que tienen 10 o más átomos de carbono y sales de ácidos de colofonia. Los ejemplos de las sales de ácidos grasos de cadena larga incluyen sales de potasio y sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.
- Normalmente se utiliza agua para el medio de dispersión, y puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol o etanol siempre que no se inhiba la estabilidad durante la polimerización.
- 20 Los ejemplos del iniciador de polimerización por radicales incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.
- Se puede utilizar un agente de transferencia de cadena para ajustar el peso molecular del caucho de dieno líquido no modificado (A') obtenido. Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como t-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano, tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, γ -terpineno y dímero de α -metilestireno.
- 25 La temperatura de la polimerización en emulsión se puede ajustar apropiadamente de acuerdo con el tipo de iniciador de polimerización por radicales utilizado, pero normalmente es de 0°C a 100°C y preferiblemente de 0°C a 60°C. La polimerización se puede realizar mediante un procedimiento de polimerización continuo o un procedimiento de polimerización por lotes.
- 30 La reacción de polimerización se puede terminar mediante la adición de un terminador de polimerización. Los ejemplos del terminador de polimerización incluyen compuestos de amina tales como isopropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina e hidroxilamina; compuestos de quinona tales como hidroquinona y benzoquinona; y nitrito de sodio.
- Después de la finalización de la reacción de polimerización, los monómeros sin reaccionar se eliminan del látex resultante cuando es necesario. A continuación, el caucho de dieno líquido (A') se coagula utilizando, como coagulante, una sal tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio o cloruro de potasio, mientras que el pH del sistema de coagulación se ajusta a un valor particular mediante la adición de un ácido tal como ácido nítrico o ácido sulfúrico cuando sea necesario. A continuación, el disolvente de dispersión se separa. Posteriormente, se lava con agua, se deshidrata y después se seca para obtener un caucho de dieno líquido no modificado (A'). En la coagulación, el látex se puede
- 35 40 mezclar opcionalmente con un aceite diluyente preparado en forma de dispersión emulsionada de antemano para obtener un caucho diluido con aceite como el caucho de dieno líquido no modificado (A').
- El procedimiento de polimerización en solución puede ser un procedimiento conocido públicamente o un procedimiento similar al procedimiento conocido públicamente. Por ejemplo, un monómero que contiene un dieno conjugado se polimeriza en un disolvente utilizando un catalizador Ziegler, un catalizador de metaloceno o un metal activo o un compuesto metálico activo que puede causar polimerización aniónica en presencia de un compuesto polar cuando sea necesario.
- 45 Los ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e iso-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.
- 50 Los ejemplos del metal activo que puede causar polimerización aniónica incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales lantanoides de tierras raras tales como lantano y neodimio.
- Entre los metales activos que pueden causar polimerización aniónica, son preferibles un metal alcalino y un metal alcalinotérreo y es más preferible un metal alcalino.

- 5 El compuesto metálico activo que puede causar polimerización aniónica es preferiblemente un compuesto orgánico de metal alcalino. Los ejemplos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen compuestos de organomonolitio tales como metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, hexil-litio, fenil-litio y estilbenilitio; compuestos de organolitio polifuncionales tales como dilitiometano, dilitioaftaleno, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano, 1,3,5-trilitiobenceno; y naftaleno de sodio y naftaleno de potasio. Entre los compuestos orgánicos de metal alcalino, es preferible un compuesto de organolitio y es más preferible un compuesto de organomonolitio.
- 10 La cantidad del compuesto orgánico de metal alcalino utilizado se puede determinar adecuadamente de acuerdo con, por ejemplo, la viscosidad en estado fundido y el peso molecular del caucho de dieno líquido no modificado (A') y el caucho de dieno líquido modificado (A), pero normalmente es 0,01 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de todos los monómeros que contienen un dieno conjugado.
- El compuesto orgánico de metal alcalino se puede utilizar como un amiduro orgánico de metal alcalino haciendo reaccionar con una amina secundaria tal como dibutilamina, dihexilamina o dibencilamina.
- 15 El compuesto polar se utiliza normalmente para controlar una microestructura de un radical de dieno conjugado sin inactivar la reacción en la polimerización aniónica. Los ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos éter tales como dibutiléter, tetrahidrofurano, dietiléter de etilenglicol; aminas terciarias tales como tetrametilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos y compuestos de fosfina. El compuesto polar se utiliza normalmente en una cantidad de 0,01 a 1.000 moles con respecto al compuesto orgánico de metal alcalino.
- 20 La temperatura de la polimerización en solución es normalmente de -80°C a 150°C, preferiblemente de 0°C a 100°C, y más preferiblemente de 10°C a 90°C. La polimerización se puede realizar mediante un procedimiento de polimerización por lotes o un procedimiento de polimerización continuo.
- 25 La reacción de polimerización se puede terminar mediante la adición de un terminador de polimerización. Los ejemplos del terminador de polimerización incluyen alcoholes tales como metanol e isopropanol. La solución de reacción de polimerización resultante se vierte en un disolvente pobre tal como metanol para precipitar un caucho de dieno líquido no modificado (A'). Alternativamente, la solución de reacción de polimerización se lava con agua, se separa y después se seca. De ese modo, se puede aislar un caucho de dieno líquido no modificado (A').
- Entre los procedimientos de polimerización, el caucho de dieno líquido no modificado (A') se produce preferiblemente mediante el procedimiento de polimerización en solución.
- 30 El grupo modificador (p) se puede formar de la siguiente manera. Por ejemplo, se añade un anhídrido dicarboxílico insaturado al caucho de dieno líquido no modificado (A') para producir un caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A"). Un compuesto modificador (p') que contiene parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo (en lo sucesivo se puede abreviar como "compuesto modificador (p)") se hace reaccionar con el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A").
- 35 Los ejemplos del anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado para producir el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A") incluyen anhídrido maleico, anhídrido citracónico y anhídrido itacónico. En particular, se prefiere el anhídrido maleico desde el punto de vista de la rentabilidad.
- 40 El anhídrido dicarboxílico insaturado se añade al caucho de dieno líquido no modificado (A') mediante cualquier método tal como un método en el que se añade un anhídrido dicarboxílico insaturado y, cuando sea necesario, un catalizador por radicales a un caucho de dieno líquido y la mezcla resultante se calienta en presencia o ausencia de un disolvente orgánico.
- 45 Los ejemplos del solvente orgánico utilizado en el método anterior incluyen disolventes hidrocarbonados y disolventes de hidrocarbonados halogenados. Entre los disolventes orgánicos, se prefieren los disolventes hidrocarbonados tales como n-butano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno y xileno.
- Los ejemplos del catalizador por radicales utilizado en el método anterior incluyen peróxidos tales como peroxidicarbonato de di-s-butilo, peroxipivalato de t-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de t-amilo, peróxido de di-t-butilo y 1,4-bis[(t-butilperoxi)isopropil]benceno; y compuestos azoicos tales como 2,2'-azobis(4-metoxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) y 1-[(1-ciano-1-metiletil)azo]formamida. Entre ellos, se prefieren peróxido de di-t-butilo, 1,4-bis[(t-butilperoxi)isopropil]benceno, 2,2'-azobis(isobutironitrilo), 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) y 1-[(1-ciano-1-metiletil)azo]formamida desde el punto de vista de la seguridad y la eficacia de la reacción.
- 50 Es suficiente que la cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizado se determine de modo que el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) esté dentro de un intervalo deseado tal como 700 a 20.000 g/eq. La cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado utilizada es preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 12 partes en masa, más preferiblemente de 0,7 a 6 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho de dieno líquido no modificado (A'). La cantidad de anhídrido dicarboxílico insaturado añadido al caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A") es preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 12 partes
- 55

en masa, más preferiblemente de 0,5 a 8 partes en masa, y más preferiblemente 0,7 a 6 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho de dieno líquido no modificado (A').

La temperatura a la cual el anhídrido dicarboxílico insaturado se añade al caucho de dieno líquido no modificado (A') mediante el método anterior es preferiblemente de 100°C a 250°C y más preferiblemente de 140°C a 200°C. El tiempo de reacción es preferiblemente de 4 a 50 horas.

Para suprimir la reducción del peso molecular, la decoloración y la gelificación causadas por la degradación en la reacción de modificación, se puede añadir opcionalmente un antioxidante apropiado cuando el anhídrido dicarboxílico insaturado se añade al caucho de dieno líquido no modificado (A') o durante el almacenamiento del polímero modificado.

- 10 Los ejemplos del antioxidante incluyen 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT), 2,2'-metilénbis(4-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-t-butilfenol), 4,4'-butilidenebis(3-metil-6-t-butilfenol) (nombre comercial: AO-40, fabricado por ADEKA Corporation), 3,9-bis[1,1-dimetil-2-[3-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionilo]etil]-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecano (nombre comercial: AO-80, fabricado por ADEKA Corporation), 2,4-bis[(octiltio)metil]-6-metilfenol (nombre comercial: Irganox 1520L, fabricado por BASF Japón), 2,4-bis[(dodeciltio)metil]-6-metilfenol (nombre comercial: Irganox 1726, fabricado por BASF Japón), acrilato de 2-[1-(2-hidroxi-3,5-di-t-pentilfenil)etil]-4,6-di-t-pentilfenilo (nombre comercial: Sumilizer GS, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), acrilato de 2-t-butil-6-(3-t-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenilo (nombre comercial: Sumilizer GM, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 6-t-butil-4-[3-(2,4,8,10-tetra-t-butildibenzo[d,f][1,3,2]dioxafosfopin-6-iloxi)propil]-2-metilfenol (nombre comercial: Sumilizer GP, fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.), fosfito de tris(2,4-di-t-butilfenil) (nombre comercial: Irgafos 168, fabricado por BASF Japón), 3,3'-ditiobispropionato de dioctadecilo, hidroquinona, p-metoxifenol, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (nombre comercial: NOCRAC 6C, fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.), sebacato de bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo) (nombre comercial: LA-77Y, fabricado por ADEKA Corporation), N,N-dioctadecilhidroxilamina (nombre comercial: Irgastab FS 042, fabricado por BASF Japón), bis(4-t-octilfenil)amina (nombre comercial: Irganox 5057, fabricado por BASF Japón), hidroquinona y p-metoxifenol.
- 25 Estos antioxidantes se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más. Obsérvese que los nombres comerciales y fabricantes de antioxidantes mencionados anteriormente son meramente ejemplos.

La cantidad de antioxidante añadido es preferiblemente de 0,01 a 10 partes en masa y más preferiblemente de 0,1 a 3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del caucho de dieno líquido no modificado (A') o el caucho de dieno líquido modificado (A).

- 30 Se hace que el compuesto modificador (p') reaccione con el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A'') producido de esta manera, de modo que se logra un peso equivalente del grupo funcional deseado. Mediante una reacción del compuesto modificador (p') con un grupo anhídrido dicarboxílico insaturado contenido en el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A''), se puede producir el caucho de dieno líquido modificado (A) que tiene el grupo modificador (p) de acuerdo con la presente invención.
- 35 El compuesto modificador (p') que se hace reaccionar con el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A'') es preferiblemente un compuesto que tiene un grupo (met)acrililo y un grupo hidroxilo y más preferiblemente un (met)acrilato de hidroxialquilo o una hidroxialquil (met)acrilamida.

- Los ejemplos del (met)acrilato de hidroxialquilo incluyen (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, metacrilato de 2-hidroxi-3-acrililoiloxipropilo, dimetacrilato de glicerol y triacrilato de pentaeriato. Entre ellos, se prefiere el (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

- Los ejemplos de la hidroxialquil (met)acrilamida incluyen 2-hidroxietil (met)acrilamida, 2-hidroxipropil (met)acrilamida y 2-hidroxibutil (met)acrilamida. Entre ellos, se prefiere 2-hidroxietil (met)acrilamida.

- La temperatura de la reacción anterior es preferiblemente de 25°C a 150°C y más preferiblemente de 50°C a 100°C. El tiempo de reacción se puede determinar adecuadamente de modo que el grupo modificador (p) tenga un peso equivalente del grupo funcional deseado, pero normalmente es de 1 a 24 horas.

- La cantidad del compuesto modificador (p') añadido es preferiblemente de 0,5 a 1,5 equivalentes molares y más preferiblemente de 0,7 a 1,2 equivalentes molares con respecto al grupo anhídrido dicarboxílico insaturado contenido en el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A'') del punto de vista de la rentabilidad.

- 50 Se produce un caucho de dieno líquido modificado (A) que tiene, además del grupo modificador (p), un grupo polar (q) que no contiene parcialmente un grupo que tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable, tal como un grupo (met)acrililo, de la siguiente manera. El compuesto modificador (p') y un compuesto modificador (q') que tiene un grupo funcional que reacciona con un anhídrido de ácido, tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo imino, y que no contiene intramolecularmente un grupo que tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable, tal como un grupo (met)acrililo, (en lo sucesivo abreviado como "compuesto modificador (q'") se hacen reaccionar con el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A'') descrito anteriormente de manera que se alcancen las cantidades deseadas (p. ej., los pesos equivalentes del grupo funcional deseados). Mediante una

reacción del compuesto modificador (p') y el compuesto modificador (q') con el grupo anhídrido dicarboxílico insaturado contenido en un caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A"), se puede producir un caucho de dieno líquido modificado (A) que tiene el grupo modificador (p) y el grupo modificador (q) de acuerdo con la presente invención.

- 5 El compuesto modificador (q') no está particularmente limitado, siempre que el compuesto modificador (q') tenga un grupo funcional que reaccione con un anhídrido de ácido, tal como un grupo hidroxilo, un grupo amino o un grupo imino y que no contenga intramolecularmente un grupo que tiene un doble enlace carbono-carbono polimerizable, tal como un grupo (met)acrililo. El compuesto modificador (q') es preferiblemente un alcohol que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, una amina que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, o agua, más preferiblemente un alcohol saturado que
10 tiene de 1 a 20 átomos de carbono, y más preferiblemente metanol, etanol, propanol, butanol, 3-metilbutanol, N,N-dimetil-2-aminoetanol y 3-metil-1,3-butanodiol desde el punto de vista de la facilidad de la reacción de modificación.

La reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado contenido en el caucho de dieno líquido puede ser causada a través de un procedimiento conocido públicamente o un procedimiento similar al procedimiento conocido públicamente. Por ejemplo, se prepara una solución disolviendo el caucho de dieno líquido no modificado (A') o el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A") en un disolvente que es inactivo para un catalizador de hidrogenación. La solución preparada se hace reaccionar con hidrógeno en presencia de un catalizador de hidrogenación.
15

Los ejemplos del catalizador de hidrogenación incluyen níquel Raney; catalizadores heterogéneos obtenidos al permitir que un metal tal como Pt, Pd, Ru, Rh o Ni sea soportado sobre un portador tal como carbono, alúmina o tierra de diatomeas; catalizadores de Ziegler obtenidos combinando un compuesto de metal de transición, por ejemplo, con un compuesto de alquilaluminio o un compuesto de alquil-litio; y catalizadores de metaloceno. La reacción de hidrogenación no está particularmente limitada siempre que la tasa de hidrogenación del doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado se pueda ajustar de 70 a 90% en moles. La tasa de hidrogenación se ajusta preferiblemente seleccionando adecuadamente la cantidad de catalizador, la presión de hidrógeno y la temperatura de reacción para controlar la tasa de reacción. En general, la tasa de reacción disminuye a medida que disminuye la cantidad de catalizador o disminuyen la presión de hidrógeno y la temperatura de reacción. La presión de hidrógeno es preferiblemente de 0,1 a 20 MPa y más preferiblemente de 0,1 a 10 MPa. La temperatura de reacción es preferiblemente de 20°C a 250°C, más preferiblemente de 20°C a 150°C, y más preferiblemente de 20°C a 120°C. Cuando se utiliza un catalizador formado por un compuesto de metal de transición y un compuesto de alquilaluminio como catalizador de hidrogenación, el catalizador de hidrogenación se utiliza preferiblemente en una cantidad tal que el número de moles del compuesto de metal de transición que sirve como componente constituyente del catalizador de hidrogenación sea $1,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-1}$ veces el número de moles del doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido. Adicionalmente, se puede añadir un compuesto polar con el fin de controlar la actividad del catalizador de hidrogenación. Los ejemplos del compuesto polar añadido incluyen compuestos de amina tales como N,N,N',N'-tetrametilendiamina y alcoholes. El tiempo de reacción es normalmente de 0,1 a 100 horas.
20
25
30
35

La concentración del catalizador de hidrogenación contenido en el caucho de dieno líquido después de la hidrogenación es preferiblemente inferior a 500 ppm, más preferiblemente inferior a 100 ppm, más preferiblemente inferior a 20 ppm, y particularmente preferiblemente inferior a 10 ppm desde el punto de vista de la estabilidad de almacenamiento y la transparencia. La concentración de un elemento metálico en una muestra se puede medir, por ejemplo, mediante espectrometría de absorción atómica o espectroscopía de emisión ICP. En general, el catalizador de hidrogenación se elimina al ser desactivado con un compuesto polar, añadiendo opcionalmente después un ácido o una sal como limpiador, y realizando un lavado con agua.
40

Cuando el caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención se produce a partir del caucho de dieno líquido no modificado (A'), el orden de la reacción a través del cual se introduce el grupo modificador (p) y la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado contenido en el caucho de dieno líquido, no está particularmente limitado siempre que el grupo modificador (p) tenga un peso equivalente del grupo funcional deseado y la tasa de hidrogenación del doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado esté dentro de un intervalo deseado.
45

Por ejemplo, la reacción de modificación del caucho de dieno líquido no modificado (A') se realiza utilizando un anhídrido dicarboxílico insaturado, y a continuación se realiza la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado. Posteriormente, se puede realizar una reacción a través de la cual se introduce el grupo modificador (p) en el extremo mediante la adición del compuesto modificador (p'). Alternativamente, se realiza la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido no modificado (A'), y después se pueden realizar la reacción de modificación con un anhídrido dicarboxílico insaturado y la reacción a través de la cual se introduce el grupo modificador (p) añadiendo el compuesto modificador (p').
50
55

Cuando el caucho de dieno líquido modificado (A) que contiene el grupo modificador (q) se produce a partir del caucho de dieno líquido no modificado (A'), el orden de la reacción a través de la cual se introduce el grupo de modificación (p) y la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado
60

contenido en el caucho de dieno líquido tampoco está particularmente limitado siempre que el grupo modificador (q) esté en el estado deseado, el grupo modificador (p) tenga un peso equivalente del grupo funcional deseado, y la tasa de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado esté dentro de un intervalo deseado. Por ejemplo, la reacción de modificación del caucho de dieno líquido no modificado (A') se realiza utilizando un anhídrido dicarboxílico insaturado, y a continuación se realiza la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado. Posteriormente, se puede realizar una reacción a través de la cual el grupo modificador (p) y el grupo modificador (q) se introducen en el extremo mediante la adición del compuesto modificador (p') y el compuesto modificador (q'). Alternativamente, se realiza la reacción de hidrogenación de un doble enlace carbono-carbono derivado de un compuesto de dieno conjugado en el caucho de dieno líquido no modificado (A'), y a continuación se pueden realizar la reacción de modificación con un anhídrido dicarboxílico insaturado y la reacción a través de la cual se introducen el grupo modificador (p) y el grupo modificador (q) añadiendo el compuesto modificador (p') y el compuesto modificador (q').

[Composición de resina]

El caucho de dieno líquido modificado (A) de acuerdo con la presente invención se puede utilizar como una composición de resina curable mediante la adición de un iniciador de polimerización por radicales (B).

[Iniciador de polimerización por radicales (B)]

El iniciador de polimerización por radicales (B) que se puede utilizar para la composición de resina de la presente invención es, por ejemplo, un iniciador de fotopolimerización por radicales que se descompone por rayos de energía activa tales como los rayos ultravioleta para generar un iniciador de polimerización por radicales o por radicales tipo descomposición térmica que se descompone por calentamiento para generar un radical.

Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización por radicales incluyen cetonas tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2-metil-[4-(metiltio)fenil]-2-morfolino-1-propanona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona, 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona, 2-hidroxi-1-[4-[4-(2-hidroxi-2-metilpropionil)encil]fenil]-2-metilpropan-1-ona, 2-metil-1-(4-metiltiofenil)-2-morfolinopropan-1-ona, 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona, 2-(dimetilamino)-2-[(4-metilfenil)metil]-1-[4-(4-morfolinil)fenil]-1-butanona, alcanforquinona, benzofenona, metil éter de benzoina y etil éter de benzoina; óxidos de acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina; titanocenos tales como bis(η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)bis(2,6-difluoro-3-(1H-pirrol-1-il)fenil)titanio; ésteres de oxima tales como 1,2-octanediona-1-[4-(feniltio)-2-(O-benzoiloxima)] y etanona-1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetiloxima); y oxifenilacetatos tales como oxifenilacetato de 2-[2-oxo-2-fenilacetoxietoxi]etilo y oxifenilacetato de 2-(2-hidroxi-etoxi)etilo. Entre ellos, se prefieren cetonas tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona y 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, y óxidos de acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina y óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfina.

Los ejemplos del iniciador de polimerización por radicales de tipo de descomposición térmica incluyen peróxidos tales como 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilhexanoato, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)ciclododecano, peroxiisofalato de di-t-butilo, peroxibenzoato de t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-3-hexino e hidroperóxido de cumeno.

En la composición de resina de la presente invención, el contenido del iniciador de polimerización por radicales (B) es preferiblemente de 0,1 a 20% en masa, más preferiblemente de 0,5 a 15% en masa, más preferiblemente de 1,0 a 10% en masa y más preferiblemente de 1,5 a 6% en masa con respecto a la cantidad total de la composición de resina. Cuando el contenido del iniciador de polimerización por radicales (B) está dentro del intervalo anterior, la tasa de curado y las propiedades mecánicas después del curado se mejoran aún más.

[Monómero polimerizable por radicales (C) que tiene doble enlace carbono-carbono]

La composición de resina de la presente invención puede contener adicionalmente un monómero polimerizable por radicales (C) que tiene un doble enlace carbono-carbono. El monómero polimerizable por radicales (C) que tiene un doble enlace carbono-carbono (en lo sucesivo puede abreviarse como un "monómero (C)") se refiere a un monómero que puede polimerizarse utilizando el iniciador de polimerización por radicales (B) que genera un radical aplicando rayos de energía activa o calor. Los ejemplos del monómero (C) incluyen compuestos de vinilo monosustituidos tales como estireno, acrilato, acrilamida, acrilonitrilo, acetato de vinilo y cloruro de vinilo; compuestos de vinilo 1,1-disustituidos tales como α -metilestireno, metacrilato y metacrilamida; cicloolefinas tales como acenaftileno y maleimida N-sustituida; y compuestos de dieno conjugado tales como butadieno e isopreno. Entre ellos, se prefieren (met)acrilatos, y se pueden utilizar (met)acrilatos monofuncionales, (met)acrilatos bifuncionales, y (met)acrilatos polivalentes trifuncionales o superiores.

Los ejemplos de los (met)acrilatos monofuncionales incluyen mono(met)acrilatos de alquilo tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de isooctilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de estearilo y (met)acrilato de isoestearilo; mono(met)acrilatos alicíclicos tales como (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de dicitlopentanilo

y (met)acrilato de isobornilo; mono(met)acrilatos que contienen grupos dicitropentenilo tales como (met)acrilato de dicitropentenilo y (met)acrilato de dicitropentenilo; mono(met)acrilatos de arilo tales como acrilato de fenilo y acrilato de bencilo; mono(met)acrilatos que contienen grupos fenoxi tales como (met)acrilato de fenoxihidroxipropilo, (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de fenoxietilenglicol y (met)acrilato de fenoxipolietilenglicol; mono(met)acrilatos de alcoialquilo tales como (met)acrilato de 2-butoxietilo; (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo tales como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo y (met)acrilato de butoxihidroxipropilo; (met)acrilatos que contienen grupos amina tales como (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo y (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo; (met)acrilatos que contienen grupos epoxi tales como (met)acrilato de glicidilo; mono(met)acrilatos de alcoxidialquilenglicol tales como (met)acrilato de metoxidietilenglicol y (met)acrilato de metoxidipropilenglicol; (met)acrilatos que contienen grupos flúor tales como (met)acrilato de tetrafluoropropilo y (met)acrilato de heptadecafluorodecilo; y (met)acrilato de nonilfenoxipolietilenglicol, (met)acrilato de nonilfenoxipolipropilenglicol y (met)acrilato de morfolina.

Los ejemplos de los (met)acrilatos bifuncionales incluyen di(met)acrilatos de alquilenglicol tales como di(met)acrilato de 1,4-butenodiol, diacrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol y di(met)acrilato de 1,9-nonanodiol; di(met)acrilatos de polialquilenglicol tales como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol y di(met)acrilato de tripropilenglicol; di(met)acrilatos que tienen un esqueleto de diol que contiene un grupo éster, tal como di(met)acrilato de hidroxipivalato de neopentilglicol; di(met)acrilatos alicíclicos tales como di(met)acrilato de dicitropentanilo, di(met)acrilato de triciclodecano-dimetanol y di(met)acrilato de bisfenol A hidrogenado etoxilado; y di(met)acrilato de hidroxipropilo, bis(hidroxipropil(met)acrilato) de dietilenglicol y bis(hidroxipropil(met)acrilato) de bisfenol A propoxilado.

Los ejemplos de los (met)acrilatos polifuncionales, tales como los (met)acrilatos trifuncionales o superiores incluyen (met)acrilatos polivalentes de trimetilolpropano tales como tri(met)acrilatos de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de ditrimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano hidroxipropilado; (met)acrilatos polivalentes de pentaeritritol tales como tetra(met)acrilato de pentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y tri(met)acrilato de monohidroxipentaeritritol; y (met)acrilatos polivalentes de isocianuratos tales como isocianurato de tris((met)acriloxietil).

Entre estos (met)acrilatos son preferibles, los (met)acrilatos monofuncionales tales como mono(met)acrilatos de alquilo, mono(met)acrilatos alicíclicos, mono(met)acrilatos que contienen grupos ciclopentenilo, mono(met)acrilatos de arilo, mono(met)acrilatos que contienen grupos fenoxi, mono(met)acrilatos de alcoialquilo, (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo, (met)acrilatos que contienen grupos amino, (met)acrilatos que contienen grupos epoxi, mono(met)acrilatos de alcoxidialquilenglicol y (met)acrilatos que contienen grupos flúor; y (met)acrilatos bifuncionales tales como di(met)acrilatos de alquilenglicol y di(met)acrilatos alicíclicos. Son adicionalmente preferibles los (met)acrilatos monofuncionales tales como mono(met)acrilatos de alquilo, mono(met)acrilatos alicíclicos y mono(met)acrilatos que contienen grupos ciclopentenilo.

Estos monómeros (C) se pueden utilizar solos o en combinaciones de dos o más.

En la composición de resina de la presente invención, la razón en masa [(A) / (C)] del caucho de dieno líquido modificado (A) con respecto al monómero (C) es preferiblemente de 0,01 a 100, más preferiblemente de 0,05 a 50, más preferiblemente 0,1 a 25, y más preferiblemente 0,1 a 10. Cuando la razón del caucho de dieno líquido modificado (A) con respecto al monómero (C) añadido está dentro del intervalo anterior, se obtiene una composición de resina que tiene una tasa de curado muy alta, cuyo cambio de volumen durante el curado es pequeño, y que muestra una alta flexibilidad después del curado.

[Otros componentes opcionales]

Se pueden añadir aditivos tales como un acelerador de curado, un taquificante, un plastificante, un antioxidante, un absorbente de ultravioleta, un estabilizador de luz de amina con impedimento ésterico, un suavizante, un agente antiespumante, un pigmento, un colorante, un carga orgánica y un perfume a la composición de resina de la presente invención siempre que las características de la composición de resina no se vean afectadas.

Se puede añadir un caucho de dieno líquido que no contenga un grupo (met)acrililo a la composición de resina de la presente invención con el fin de mejorar las características tales como la facilidad de manejo y la flexibilidad después del curado. El caucho de dieno líquido que no contiene un grupo (met)acrililo es, por ejemplo, el caucho de dieno líquido modificado con anhídrido dicarboxílico insaturado (A^{''}) descrito anteriormente, el caucho de dieno líquido no modificado (A') o un caucho de dieno líquido hidrogenado (A_H') obtenido por hidrogenación del caucho de dieno líquido no modificado (A'). Entre ellos, se pueden utilizar adecuadamente el caucho de dieno líquido no modificado (A') y el caucho de dieno líquido hidrogenado (A_H'). Cuando la composición de resina de la presente invención contiene un caucho de dieno líquido que no contiene un grupo (met)acrililo, tal como el caucho de dieno líquido no modificado (A') o el caucho de dieno líquido hidrogenado (A_H'), se puede obtener un producto curado que tenga una alta flexibilidad y una alta elongación.

El contenido del caucho de dieno líquido que no contiene un grupo (met)acrililo, tal como el caucho de dieno líquido no modificado (A') o el caucho de dieno líquido hidrogenado (A_H'), es preferiblemente 80% en masa o menos y más

preferiblemente 50% en masa o menos con respecto a la cantidad total de la composición de resina desde el punto de vista de la facilidad de manejo, la tasa de curado y la alta elongación y flexibilidad de las películas curadas.

La composición de resina de la presente invención se puede producir, por ejemplo, mezclando el caucho de dieno líquido modificado (A), el iniciador de polimerización por radicales (B), y opcionalmente el monómero (C) y otros aditivos utilizando medios de mezcla típicos tales como un agitador o una amasadora a temperatura ambiente.

La composición de resina de la presente invención se cura por irradiación con rayos de energía activa y/o calentamiento, y de este modo se puede obtener un producto curado. Solo se puede realizar una irradiación con rayos de energía activa y calentamiento, o se pueden realizar ambos. Cuando se realizan ambos, preferiblemente, la composición de resina se irradia con rayos de energía activa y a continuación se calienta durante o después del curado.

Los rayos de energía activa utilizados son rayos corpusculares, ondas electromagnéticas y una combinación de lo anterior. Los ejemplos de los rayos corpusculares incluyen haces de electrones (EB) y rayos α . Los ejemplos de las ondas electromagnéticas incluyen rayos ultravioleta (UV), rayos visibles, rayos infrarrojos, rayos γ y rayos X. Entre ellos, se utilizan preferiblemente haces de electrones (EB) o rayos ultravioleta (UV).

La irradiación con los rayos de energía activa se puede realizar utilizando un dispositivo conocido públicamente. Por ejemplo, la irradiación con haces de electrones (EB) se realiza adecuadamente a un voltaje de aceleración de 0,1 a 10 MeV a una dosis de irradiación de 1 a 500 kGy. En el caso de los rayos ultravioleta (UV), por ejemplo, se puede utilizar adecuadamente como fuente de radiación una lámpara que tiene una longitud de onda de radiación de 200 nm a 450 nm. Un ejemplo de la fuente de radiación para haces de electrones (EB) es un filamento de tungsteno. Los ejemplos de la fuente de radiación para los rayos ultravioleta (UV) incluyen una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de ultra-alta presión, una lámpara halógena, una lámpara excimer, una lámpara de arco de carbono, una lámpara de xenón, una lámpara circonio, una lámpara fluorescente y rayos ultravioleta en luz natural. Cuando se utilizan los rayos ultravioleta, la dosis de irradiación es preferiblemente de 100 a 10.000 mJ/cm². El tiempo de irradiación de la composición de resina curable con los rayos de energía activa es preferiblemente de 0,5 a 300 segundos, aunque depende de la magnitud de la energía.

La composición de resina de la presente invención es excelente en términos de trabajabilidad, tiene una tasa de curado muy alta y tiene una excelente estabilidad de almacenamiento. El producto curado obtenido de la composición de resina tiene alta transparencia y resistencia al calor y también tiene excelentes propiedades mecánicas tales como alta resistencia. Por lo tanto, la composición de resina de la presente invención se puede utilizar adecuadamente para adhesivos, adhesivos sensibles a la presión (los adhesivos y adhesivos sensibles a la presión se pueden denominar como "adhesivos"), agentes de recubrimiento, materiales de sellado y tintas. Entre ellos, la composición de resina de la presente invención tiene una alta tasa de curado y una alta transparencia y, por lo tanto, se puede utilizar de manera particularmente adecuada para adhesivos ópticos. Tal adhesivo óptico se puede utilizar para, por ejemplo, laminar discos ópticos tales como discos versátiles digitales (DVD), laminar paneles táctiles, laminar películas ópticas utilizadas para pantallas de panel plano tales como pantallas de cristal líquido y pantallas de plasma, adherencia de lentes ópticas utilizadas para cámaras y cabezales ópticos para reproducir DVD y discos compactos (CD), y adherir elementos ópticos tales como fibras ópticas. Además, el adhesivo se puede utilizar para miembros eléctricos/electrónicos. Por ejemplo, el adhesivo se puede utilizar para adherir piezas de precisión, tales como semiconductores, a placas de circuitos impresos y como cintas para cortar obleas en un procedimiento de rectificado y un procedimiento de corte en la producción de semiconductores. El agente de recubrimiento se puede utilizar, por ejemplo, para el recubrimiento de faros de automóviles y el recubrimiento de fibras ópticas. El material de sellado se puede utilizar, por ejemplo, para el sellado de piezas de precisión tales como elementos de pantalla de cristal líquido, EL, LED, semiconductores y discos duros orgánicos. La tinta se puede utilizar, por ejemplo, como una tinta resistente utilizada en la producción de semiconductores y placas de circuito impreso y una tinta de impresión utilizada en la impresión sobre papel de aluminio, papel de recubrimiento de polietileno, láminas de cloruro de vinilo, láminas de poliéster, láminas de polipropileno, latas de alimentos y latas de bebidas. Además, la composición de resina tiene una alta resistencia al calor y, de este modo, se puede utilizar adecuadamente para equipos a bordo.

Ejemplos

En lo sucesivo, la presente invención se describirá adicionalmente en detalle basándose en los Ejemplos, pero la presente invención no se limita a los Ejemplos. El Ejemplo de Producción 5 (caucho de dieno líquido modificado (A-5)) y el Ejemplo 7 representan los Ejemplos de Referencia.

Los componentes utilizados en los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se enumeran a continuación.

<Caucho de dieno líquido modificado (A)>

Poliisoprenos líquidos modificados con un grupo (met)acrililoilo obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 5 y 7 a 9 a continuación y el polibutadieno líquido modificado con un grupo (met)acrililoilo obtenido en el Ejemplo de Producción 6 a continuación

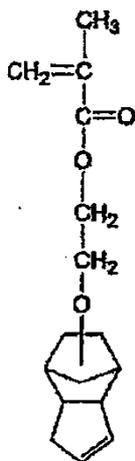
<Iniciador de polimerización por radicales (B)>

B-1: Iniciador de fotopolimerización por radicales, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona (nombre comercial: "DAROCUR 1173" fabricado por BASF)

<Monómero polimerizable por radicales (C) que tiene doble enlace carbono-carbono>

- 5 C-1: metacrilato monofuncional, metacrilato de dicitlopenteniloxietilo (nombre comercial: FA-512M fabricado por Hitachi Chemical Company, Ltd.)

[Quím. 5]



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

- 10 <Caucho de dieno líquido hidrogenado que no contiene grupo (met)acrililo>

D-1: poliisopreno hidrogenado (A_H-10) obtenido en el Ejemplo de Producción 10 a continuación

D-2: copolímero de bloque de butadieno-isopreno hidrogenado que contiene un grupo hidroxilo en un extremo (nombre comercial: L-1302 fabricado por KURARAY Co., Ltd.)

<Compuesto modificador (q') que no contiene grupo (met)acrililo>

- 15 3-Metil-1,3-butanodiol (nombre comercial: isopreno glicol fabricado por KURARAY Co., Ltd.)

[Ejemplo de Producción 1]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo metacrililo (A-1)

- El isopreno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un poliisopreno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-1)" que tiene un peso molecular promedio en número de 28.000. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-1) y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $5,0 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-1), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 7 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-1)"). Se tomó una parte del líquido de reacción resultante y se analizó el polímero (A_H'-1) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 81% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-1), se añadieron 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por HONSHU CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.), y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 24 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-1) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-1)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 82%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-1) fue de 1,2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de polímero (A*-1). Además, se añadieron al polímero (A*-1) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo metacrililo (A-1). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo

metacrililo sintetizado (A-1).

[Ejemplo de Producción 2]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo acrililo (A-2)

Al polímero (A*-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1, se añadieron 1,0 equivalentes molares de acrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado con un grupo acrililo (A-2). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido modificado con un grupo acrililo sintetizado (A-2).

[Ejemplo de Producción 3]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo bifuncional (A-3)

Al polímero (A*-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1, se añadieron 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxi-3-acrililoxipropilo (nombre comercial: "701A" fabricado por Shin Nakamura Chemical Co., Ltd.) en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo bifuncional (A-3). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo bifuncional sintetizado (A-3).

[Ejemplo de Producción 4]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-4)

El isopreno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un poliisopreno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-2)" que tiene un peso molecular promedio en número de 19.300. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-2) y 3.000 g de ciclohexano como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $5,0 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-2), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 6 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-2)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-2) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 73% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-2), se añadieron 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por HONSHU CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.), y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 24 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-2) (en adelante también denominado "polímero (A*-2)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 80%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-2) fue de 1,2 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-2). Además, se añadieron al polímero (A*-2), 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-4). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo sintetizado (A-4).

[Ejemplo de Producción 5]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-5)

En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $5,0 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-1), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 4 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-3)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-3) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 54% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-3), se añadieron 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por HONSHU CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.), y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 24 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-3) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-3)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 99%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-3) fue de 1,5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-3). Además, se añadieron al polímero (A*-3) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-5). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo sintetizado (A-5).

[Ejemplo de Producción 6]: polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-6)

El butadieno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano en presencia de THF utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un polibutadieno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-3)") que tiene un peso molecular promedio numérico de 9.400. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-3) y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles del metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $3,0 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-3), y la temperatura se incrementó a 70°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 6 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo también denominado "polímero (A_H'-4)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-4) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 80% de la unidad de butadieno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-4), se añadieron 2,0 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de BHT (2,6-di-t-butil-4-metilfenol, fabricado por HONSHU CHEMICAL INDUSTRY Co., Ltd.) y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 30 horas para obtener un polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-4) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-4)"). La conversión de anhídrido maleico fue de 80%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-4) fue de 1,6 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-4). Además, se añadieron al polímero (A*-4), 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-6). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililo sintetizado (A-6).

[Ejemplo de Producción 7]: poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-7)

El isopreno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un poliisopreno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-4)") que tiene un peso molecular promedio en número de 9.000. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-4) y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $1,5 \times 10^{-4}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-4), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 2 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 1,0 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido hidrogenado (en lo sucesivo también denominado "polímero (A_H'-5)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-5) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 99% o más de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-5), se añadieron 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de peróxido de di-t-butilo (fabricado por NOF CORPORATION), y se hizo que la reacción continuara a 160°C durante 4 horas para obtener un poliisopreno líquido hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-5) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-5)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 87%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-5) fue de 1,3 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-5). Además, se añadieron al polímero (A*-5) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-7). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililo sintetizado (A-7).

[Ejemplo de Producción 8]: poliisopreno líquido modificado con el grupo metacrililo (A-8)

A 100 partes en masa de polímero (A'-2) obtenido en el Ejemplo de Producción 4, se añadieron 1,1 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de peróxido de di-t-butilo (fabricado por NOF CORPORATION), y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 24 horas para obtener un poliisopreno líquido hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-6) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-6)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 99%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-6) fue de 1,1 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-6). Además, se añadieron al polímero (A*-6) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido modificado con el grupo metacrililo (A-8). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido modificado con metacrililo sintetizado (A-8).

[Ejemplo de Producción 9]: poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililo (A-9)

En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g del polímero (A'-1) obtenido en el Ejemplo de Producción 1 y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de

hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $1,5 \times 10^{-4}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-1), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 2 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 1,0 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido hidrogenado (en lo sucesivo también denominado "polímero (A_H'-6)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-6) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 99% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-6), se añadieron 1,5 partes en masa de anhídrido maleico y 0,1 partes en masa de peróxido de di-t-butilo (fabricado por NOF CORPORATION), y se hizo que la reacción continuara a 160°C durante 4 horas para obtener un poliisopreno líquido hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-7) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-7)"). La conversión de anhídrido maleico fue de 99%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-7) fue de 1,5 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-7). Además, se añadieron al polímero (A*-7) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-9). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo sintetizado (A-9).

[Ejemplo de producción 10]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-10)

El isopreno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un poliisopreno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-5)" que tiene un peso molecular promedio en número de 20.000. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-5) y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $5,0 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-1), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 7 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-10)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-10) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 80% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-10), se añadieron 1,8 partes en masa de anhídrido maleico y se produjo una reacción a 170°C durante 15 horas. A continuación, se añadieron 0,05 partes en masa de peróxido de di-t-butilo al polímero (A_H'-10) y se hizo adicionalmente que la reacción continuara a 170°C durante 5 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-8) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-8)"). La conversión de anhídrido maleico fue de 99%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-8) fue de 1,8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*-8). Además, se añadieron al polímero (A*-8) 1,0 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo en relación con el anhídrido maleico añadido. Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-10). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo sintetizado (A-10).

[Ejemplo de Producción 11]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-11)

Se añadieron hasta 100 partes en masa de polímero (A_H'-10) obtenido en el Ejemplo de Producción 10, 3,0 partes en masa de anhídrido maleico y se produjo una reacción a 170°C durante 15 horas. A continuación, se añadieron 0,05 partes en masa de peróxido de di-t-butilo al polímero (A_H'-10) y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 5 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*-9) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*-9)"). La conversión de anhídrido maleico fue de 99%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*-9) fue de 3,0 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de polímero (A*-9). Además, se añadieron 0,33 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo y 0,67 equivalentes molares de 3-metil-1,3-butanodiol en relación con el anhídrido maleico añadido al polímero (A*-9). Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-11). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo sintetizado (A-11).

[Ejemplo de Producción 12]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-12)

En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g del polímero (A'-5) obtenido en el Ejemplo de Producción 10 y 3.000 g de ciclohexano como disolvente y se incrementó la temperatura a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $7,5 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-1), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 7 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-11)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-11) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 88% de la unidad de

isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa del polímero purificado (A_H'-11), se añadieron 3,0 partes en masa de anhídrido maleico y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 15 horas. A continuación, se añadieron 0,05 partes en masa de peróxido de di-t-butilo al polímero (A_H'-11) y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 5 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*'-10) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*'-10)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 97%, y la cantidad de anhídrido maleico añadida al polímero (A*'-10) fue de 2,9 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*'-10). Además, se añadieron 0,33 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo y 0,67 equivalentes molares de 3-metil-1,3-butanodiol en relación con el anhídrido maleico añadido al polímero (A*'-10). Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-12). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo sintetizado (A-12).

[Ejemplo de Producción 13]: poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-13)

El isopreno se sometió a polimerización aniónica en n-hexano utilizando n-butil-litio como iniciador para obtener un poliisopreno líquido (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A'-6)") que tiene un peso molecular promedio en número de 11.000. En un autoclave de 10 L, se mezclaron entre sí 3.000 g de polímero (A'-6) y 3.000 g de ciclohexano que sirve como disolvente y la temperatura se incrementó a 50°C. Posteriormente, se añadió una mezcla de triisobutilaluminio y 2-etilhexanoato de níquel a una razón molar de 3:1 como catalizador de hidrogenación, de modo que el número de moles de metal de níquel que constituye el catalizador de hidrogenación fue de $7,5 \times 10^{-5}$ veces el número de moles de todos los enlaces insaturados en el polímero (A'-6), y la temperatura se incrementó a 80°C. Se hizo que la reacción continuara bajo agitación durante 7 horas mientras se suministraba hidrógeno según fuera necesario para que la presión de hidrógeno se mantuviera a 0,5 MPa. De este modo, se obtuvo un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado (en lo sucesivo, también denominado "polímero (A_H'-12)"). Se tomó una parte del líquido de reacción y se analizó el polímero (A_H'-12) por medio de RMN-H¹. En consecuencia, el 90% de la unidad de isopreno se hidrogenó. A 100 partes en masa de polímero purificado (A_H'-12), se añadieron 4,0 partes en masa de anhídrido maleico y se hizo que la reacción continuara a 170°C durante 15 horas. A continuación, se añadieron 0,05 partes en masa de peróxido de di-t-butilo al polímero (A_H'-12) y se hizo que la reacción continuara adicionalmente a 170°C durante 5 horas para obtener un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con anhídrido maleico (A*'-11) (en lo sucesivo también denominado "polímero (A*'-11)"). La conversión del anhídrido maleico fue de 96%, y la cantidad de anhídrido maleico añadido al polímero (A*'-11) fue de 3,8 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del polímero (A*'-11). Además, se añadieron 0,5 equivalentes molares de metacrilato de 2-hidroxietilo y 0,5 equivalentes molares de 3-metil-1,3-butanodiol en relación con el anhídrido maleico añadido al polímero (A*'-11). Después de la protección contra la luz, se hizo que la reacción continuara a 120°C durante 10 horas para sintetizar un poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo (A-13). La Tabla 1 muestra las propiedades físicas del poliisopreno líquido parcialmente hidrogenado modificado con el grupo metacrililoilo sintetizado (A-13).

Las propiedades físicas de los poliisoprenos líquidos modificados con un grupo (met)acrililoilo (A-1) a (A-13) obtenidos en los Ejemplos de Producción se midieron como sigue.

(Método para medir el peso molecular promedio en número (Mn))

El Mn de los poliisoprenos y polibutadienos líquidos modificados con un grupo (met)acrililoilo obtenidos en los Ejemplos de Producción se determinó por GPC (cromatografía de penetración en gel) como un peso molecular en términos de poliestireno patrón. El aparato y las condiciones para la medición son los siguientes.

- Aparato: Aparato GPC "GPC8020" fabricado por Tosoh Corporation
- Columna de separación: "TSKgel G4000HXL" fabricado por Tosoh Corporation
- Detector: "RI-8020" fabricado por Tosoh Corporation
- Eluyente: tetrahidrofurano
- Tasa de flujo de eluyente: 1,0 ml/min.
- Concentración de la muestra: 5 mg/10 ml
- Temperatura de la columna: 40°C

(Tasa de hidrogenación)

La tasa de hidrogenación se midió utilizando un RMN-H¹ (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd. bajo las siguientes condiciones. La concentración fue muestra/deuterocloroformo = 100 mg/1 mL, el número de adquisiciones fue de 512 y la temperatura de medición fue de 50°C. La tasa de hidrogenación se calculó a partir de la razón de área entre un pico derivado de un doble enlace derivado de un compuesto de dieno conjugado no hidrogenado y un pico derivado

de un hidrocarburo saturado derivado de un compuesto de dieno conjugado hidrogenado o no hidrogenado en el espectro obtenido.

(Peso equivalente del grupo funcional)

5 El peso equivalente del grupo funcional se midió utilizando un RMN-H¹ (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd. bajo las siguientes condiciones. La concentración fue muestra/deuterocloroformo = 100 mg/1 mL, el número de adquisiciones fue de 512 y la temperatura de medición fue de 50°C. El peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) se calculó a partir de la tasa de hidrogenación determinada por el método anterior y la razón de área entre un pico derivado de un doble enlace del grupo (met)acrililo en el grupo modificador (p) y un pico derivado de un doble enlace carbono-carbono en la cadena principal del polímero en el espectro obtenido.

10 El peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (q) en relación con el peso del polímero se calculó a partir de la tasa de hidrogenación determinada por el método anterior y la razón de área entre un pico derivado de un grupo metileno adyacente a un átomo de oxígeno en el grupo modificador (q) y un pico derivado de un doble enlace carbono-carbono en la cadena principal del polímero en el espectro obtenido.

(Viscosidad en estado fundido)

15 Las viscosidades en estado fundido a 38°C de los poliisoprenos y polibutadieno líquidos modificados con un grupo (met)acrililo obtenidos en los Ejemplos de Producción se midieron con un viscosímetro Brookfield (tipo B) (fabricado por BROOKFIELD ENGINEERING LABS. INC.).

(Contenido de vinilo)

20 Los cauchos de dieno líquido (A'-1) a (A'-6) antes de la reacción de hidrogenación se midieron utilizando un RMN-H¹ (500 MHz) fabricado por JEOL Ltd. bajo las siguientes condiciones. La concentración fue de muestra/deuterocloroformo = 100 mg/1 mL, el número de adquisiciones fue de 512 y la temperatura de medición fue de 50°C. El contenido de vinilo se calculó a partir de la razón de área entre un pico de un doble enlace derivado de un compuesto de dieno conjugado vinilado y un pico de un doble enlace derivado de un compuesto de dieno conjugado no vinilado en el espectro obtenido.

25 (Temperatura de transición vítrea)

Se colocaron diez miligramos de los poliisoprenos y polibutadieno líquidos modificados con un grupo (met)acrililo obtenidos en los Ejemplos de Producción en una bandeja de aluminio. Se realizó un termograma mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) a una tasa de calentamiento de 10°C/min. Un valor en la parte superior del pico de DDSC se definió como una temperatura de transición vítrea.

30 (Cantidad de HEMA compatible con 100 partes en masa de resina)

35 Se añadió una cantidad arbitraria de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) que sirve como monómero polar a 5 g de los poliisoprenos y polibutadieno líquidos modificados con un grupo (met)acrililo obtenidos en los Ejemplos de Producción. La mezcla se agitó exhaustivamente a 50°C para hacer que la mezcla fuera homogénea y a continuación se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas, y se observó un cambio en la apariencia. Cuando la mezcla era transparente sin causar separación y turbidez, se consideró que los componentes eran compatibles entre sí. Se determinó la cantidad máxima (partes en masa) de HEMA compatible con 100 partes en masa de poliisopreno líquido modificado.

[Tabla 1]

Caucho de dieno líquido modificado (A)	Unidad de monómero (at)	Compuesto modificador (p, q)	Mn	Tasa de hidrogenación (%)	Peso equivalente del grupo modificador	Peso equivalente del grupo modificador	Viscosidad en estado fundido (Pa.s a 38°C)	Contenido de vinilo (% en	Cantidad de HEMA compatible con 100 partes en masa de resina (partes	Temperatura de transición vítrea (°C)
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	32.500	81	8.700	-	2700	7	3	-56
Ejemplo de	Isopreno	HEA	32.500	81	9.000	-	4500	7	3	-56
Ejemplo de	Isopreno	701A	33.200	81	8.600	-	4800	7	3	-56
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	23.000	73	8.800	-	311	7	3	-56
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	35.700	54	8.600	-	1760	7	3	-57
Ejemplo de	Butadieno	HEMA	9.200	80	6.800	-	27	55	3	-55
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	10.000	99	6.700	-	60	7	3	-55
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	20.300	0	9.100	-	22	7	3	-60
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	33.000	99	6.700	-	3500	7	3	-54
Ejemplo de	Isopreno	HEMA	23.200	80	10.000	-	535	7	3	-59
Ejemplo de	Isopreno	HEMA, IPG	25.000	80	14.900	5.200	3240	7	8	-56
Ejemplo de	Isopreno	HEMA, IPG	25.600	88	14.900	5.200	3370	7	7	-58
Ejemplo de	Isopreno	HEMA, IPG	14.400	90	8.500	7.800	353	7	9	-57

HEMA: metacrilato de 2-hidroxiétilo
 HEA: acrilato de 2-hidroxiétilo
 701A: metacrilato de 2-hidroxi-3-acrilóxiopropilo
 IPG: 3-metil-1,3-butanodiol

<Ejemplos 1, 4 a 7, 9, 13, 14, 15 y 16>

5 Los cauchos de dieno líquido parcialmente hidrogenados modificados con un grupo (met)acrililo (A-1) a (A-6) y (A-10) a (A-13) y el iniciador de polimerización por radicales (B-1) se insertaron en un recipiente de acero inoxidable de 300 mL a las razones enumeradas en la Tabla 2 y se mezclaron entre sí utilizando un impulsor a temperatura ambiente durante 20 minutos para preparar 200 g de composiciones de resina. Las composiciones de resina resultantes se evaluaron mediante los siguientes métodos. La Tabla 2 muestra los resultados.

<Ejemplos Comparativos 1, 3 y 4>

10 Las composiciones de resina se prepararon y evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron entre sí los poliisoprenos líquidos modificados con un grupo (met)acrililo (A-7) a (A-9) y el iniciador de polimerización por radicales (B-1) a las razones enumeradas en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra los resultados.

<Ejemplos 2, 3, 8, 10, 11 y 12>

15 Las composiciones de resina se prepararon y evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron entre sí los poliisoprenos líquidos parcialmente hidrogenados modificados con grupos metacrililo (A-1) y (A-10), el polibutadieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con grupos metacrililo (A-6), el iniciador de polimerización por radicales (B-1), los monómeros polimerizables por radicales (C-1) y (C-2) que tenían un doble enlace carbono-carbono, y los cauchos de dieno líquido hidrogenado (D-1) y (D-2) que no contenían un grupo (met)acrililo a las razones enumeradas en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra los resultados.

<Ejemplo Comparativo 2>

20 Se preparó y evaluó una composición de resina de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se mezclaron entre sí el poliisopreno líquido hidrogenado modificado con grupos metacrililo (A-7), el iniciador de polimerización por radicales (B-1) y el monómero polimerizable por radicales (C-1) que tenían un doble enlace carbono-carbono a una razón enumerada en la Tabla 2. La Tabla 2 muestra los resultados.

<Ejemplo Comparativo 5>

25 Se insertaron el poliisopreno líquido hidrogenado modificado con grupos metacrililo (A-7), el iniciador de polimerización por radicales (B-1) y el monómero polimerizable por radicales (C-1) que tenía un doble enlace carbono-carbono en un recipiente de acero inoxidable de 300 mL a una razón enumerada en la Tabla 2 y se mezclaron entre sí utilizando un impulsor a 50°C durante 20 minutos para preparar 200 g de una composición de resina. La composición de resina resultante se evaluó mediante los siguientes métodos. La Tabla 2 muestra los resultados.

30 Las propiedades físicas se evaluaron como sigue. En la Tabla 2, "N/D" se refiere a "no medible porque no se obtuvo un producto curado".

(Apariencia)

35 La composición de resina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se inyectó en un molde que tenía una longitud de 70 mm, un ancho de 70 mm y un grosor de 0,5 mm. La superficie de la composición se cubrió con una película de PET que tenía un grosor de 50 µm. A continuación, la irradiación UV se realizó utilizando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation, se utilizó HAK 125L-F como lámpara de mercurio) en condiciones de una intensidad de irradiación de 45 mW/cm², una velocidad del transportador de 0,25 m/min, y una dosis de 1.000 mJ/cm² por operación. Esta operación se realizó repetidamente tres veces para obtener un producto curado. La película de PET se desprendió del producto curado, y a continuación se observó visualmente el producto curado. La transparencia se evaluó basándose en los siguientes criterios.

40 <Criterios de evaluación>

5: El producto curado es incoloro y transparente.

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

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

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

45 1: El producto curado es opaco.

N/D: no se puede medir porque no se obtiene un producto curado

(Dureza)

La composición de resina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se inyectó en un molde que tenía una longitud de 70 mm, un ancho de 35 mm y un grosor de 2,0 mm. La superficie de la composición se

- 5 cubrió con una película de PET que tenía un grosor de 50 μm . A continuación, la irradiación UV se realizó utilizando un aparato de irradiación UV (fabricado por GS Yuasa Corporation, se utilizó HAK 125L-F como lámpara de mercurio) en condiciones de una intensidad de irradiación de 45 mW/cm^2 , una velocidad del transportador de 0,25 m/min , y una dosis de 1.000 mJ/cm^2 por operación. Esta operación se realizó repetidamente tres veces para obtener un producto curado. Tres de las películas resultantes que tenían un grosor de 2,0 mm se apilaron una encima de la otra para obtener una muestra con un grosor de 6,0 mm . La dureza de la muestra se midió de conformidad con la norma JIS K 6253.
- (Resistencia a la rotura y elongación a la tracción)
- 10 Se extrajo un espécimen en forma de tira que tenía un ancho de 6 mm y una longitud de 70 mm del producto curado obtenido en la observación de la apariencia. El espécimen se sometió a una prueba de tracción utilizando un probador de tracción fabricado por Instron a una velocidad de cruceta de 50 mm/min para determinar la resistencia a la rotura y elongación a la tracción. Cuanto mayores sean los valores medidos, mejores serán la resistencia a la rotura y la elongación a la tracción.
- (Dosis de irradiación UV requerida para el curado)
- 15 La viscoelasticidad dinámica de la composición de resina obtenida en cada uno de los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se midió utilizando un reómetro giratorio (nombre del producto: ARES-G2, fabricado por TA Instruments Japan, se utilizó OmniCure SERIES 2000 como una lámpara de mercurio de alta presión) aplicando tensión de cizallamiento a una temperatura de medición de 25°C a una tensión de 1% a una velocidad angular de 10 rad/s , mientras que la irradiación UV se realizó a una intensidad de irradiación UV de 40 mW/cm^2 durante 100 segundos para que la dosis de irradiación total alcanzara 4.000 mJ/cm^2 . En la presente memoria, la dosis de irradiación UV requerida hasta que el módulo de almacenamiento alcanzó un módulo de almacenamiento G_{90}' , que era el 90% del módulo de almacenamiento G_{max}' obtenido después de la irradiación UV a una dosis de 4.000 mJ/cm^2 , se definió como la dosis requerida para el curado. Cuanto menor sea la dosis de irradiación UV requerida para el curado, mayor será la tasa de curado.
- 20
- 25 (Estabilidad térmica)
- El mismo producto curado que se utilizó en la observación de la apariencia se calentó en el aire a 100°C durante 12 horas. Se midió el cambio (ΔYI) en YI antes y después de la prueba con un medidor de diferencia de color (nombre del producto: ND-300A, fabricado por NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES CO., LTD.). La estabilidad térmica mejora a medida que disminuye ΔYI . La estabilidad térmica se evaluó basándose en los siguientes criterios.
- 30 <Criterios de evaluación>
- 5: $\Delta\text{YI} < 2$
- 4: $2 \leq \Delta\text{YI} < 4$
- 3: $4 \leq \Delta\text{YI} < 6$
- 2: $6 \leq \Delta\text{YI} < 8$
- 35 1: $8 \leq \Delta\text{YI}$

5 Tal como se desprende de los Ejemplos 1 a 6 y 8 a 16, el caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo en el que la tasa de hidrogenación y el peso equivalente del grupo funcional del grupo modificador (p) están dentro del alcance de la presente invención, solo demanda una pequeña dosis de irradiación UV requerida para el curado y, por lo tanto, tiene una alta tasa de curado. Además, el producto curado resultante es excelente en términos de flexibilidad, resistencia a la rotura y elongación a la tracción, y también tiene alta transparencia y alta estabilidad térmica. También se encuentra, a partir de los Ejemplos 2, 3, 8, 10, 11 y 12, que incluso cuando está contenido el monómero (C), se logra una alta tasa de curado y se obtiene un producto curado que tiene una alta transparencia. Además, la comparación entre el Ejemplo 10 y el Ejemplo 11 o 12 muestra que la elongación a la tracción mejora considerablemente añadiendo un caucho de dieno líquido que no contiene un grupo (met)acrililo, y se obtiene un producto curado que tiene una flexibilidad particularmente alta. Tal como se desprende del Ejemplo 10 16, cuando el caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo tiene un peso molecular promedio en número inferior a 10.000, se logra una alta tasa de curado y se logra una alta transparencia y estabilidad térmica después del curado, pero un producto curado del caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo solo a veces tiene una baja resistencia a la rotura. Sin embargo, tal como se desprende del Ejemplo 8, la resistencia a la rotura y la elongación a la tracción después del curado mejoran añadiendo otros componentes tales como el monómero (C) al caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo y se obtiene un producto curado que tiene una resistencia mecánica y una capacidad de estiramiento suficientemente altas. Por otra parte, la comparación entre el Ejemplo 9 y el Ejemplo 13 o 14 muestra que, al añadir el grupo modificador (q) al caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo, la elongación a la tracción de un producto curado pueden mejorar mientras que se mantiene la tasa de curado y la transparencia y estabilidad térmica después del curado. Por otro lado, tal como se desprende del Ejemplo Comparativo 3, cuando se utilizó un caucho de dieno líquido modificado no hidrogenado, se requirió una gran dosis de irradiación UV para el curado y, de este modo, la tasa de curado fue baja. Por lo tanto, no se obtuvo un producto curado con buenas propiedades mecánicas. Tal como se desprende de los ejemplos Comparativos 1 y 4, en el caso donde se utilizó un caucho de dieno líquido modificado en el que la tasa de hidrogenación excedía el alcance de la presente invención, no se obtuvo un producto curado. Por otra parte, tal como se desprende del Ejemplo Comparativo 2, en el caso donde se utilizó un caucho de dieno líquido modificado en el que la tasa de hidrogenación excedía el alcance de la presente invención, incluso si estaba contenido el monómero (C), la compatibilidad con el monómero (C) fue baja y no se obtuvo un producto curado. En el Ejemplo Comparativo 5, cuando se preparó la misma composición que en el Ejemplo Comparativo 2, se abordó la mezcla deficiente aumentando la temperatura de amasado, y se preparó un producto curado. Sin embargo, los componentes no eran completamente compatibles entre sí, y la muestra antes y después del curado estaba turbia.

Los cauchos de dieno líquido parcialmente hidrogenados modificados con un grupo (met)acrililo en los Ejemplos 13 a 15 tienen el grupo modificador (q) además del grupo modificador (p). Por lo tanto, se espera mejorar la compatibilidad con un compuesto polar (p. ej., monómero altamente polar). Los productos curados obtenidos en los Ejemplos 13 a 15 tienen una dureza relativamente baja y una elongación a la tracción relativamente alta. Por lo tanto, cuando el caucho de dieno líquido parcialmente hidrogenado modificado con un grupo (met)acrililo tiene el grupo modificador (q) además del grupo modificador (p), se espera que se logre una alta flexibilidad y se mejore la compatibilidad con un compuesto polar, y se obtenga un producto curado que tenga alta flexibilidad.

40

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un caucho de dieno líquido modificado que comprende un grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo y una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado, en donde un doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado tiene un tasa de hidrogenación de 70 a 90% en moles, y el grupo modificador (p) tiene un peso equivalente de grupos funcionales de 700 a 20.000 g/eq.
2. El caucho de dieno líquido modificado según la reivindicación 1, que tiene un peso molecular promedio en número de 1.000 a 80.000.
- 10 3. El caucho de dieno líquido modificado según la reivindicación 1 o 2, que tiene una viscosidad en estado fundido de 0,1 a 5.000 Pa·s a 38°C.
4. El caucho de dieno líquido modificado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el grupo modificador (p) se une a una cadena principal de polímero.
- 15 5. Una composición de resina que comprende un caucho de dieno líquido modificado (A) y un iniciador de polimerización por radicales (B), en donde el contenido del iniciador de polimerización por radicales (B) es de 0,1 a 20% en masa con respecto a una cantidad total de la composición de resina, y
- en donde el caucho de dieno líquido modificado (A) tiene un grupo modificador (p) que contiene parcialmente un grupo (met)acrililo en el mismo y contiene una unidad de monómero (a1) derivada de un compuesto de dieno conjugado, un doble enlace carbono-carbono derivado del compuesto de dieno conjugado tiene una tasa de hidrogenación de 70 a 90% en moles, y el grupo modificador (p) tiene un peso equivalente de grupo funcional de 700 a 20.000 g/eq.
- 20 6. La composición de resina según la reivindicación 5, que comprende adicionalmente un monómero polimerizable por radicales (C) que tiene un doble enlace carbono-carbono, en donde la razón en masa [(A) / (C)] del caucho de dieno líquido modificado (A) con respecto al monómero (C) es de 0,01 a 100.
7. Un producto curado obtenido curando la composición de resina según la reivindicación 5 o 6.
8. Un adhesivo óptico formado de la composición de resina según la reivindicación 5 o 6.
- 25