

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0617975-4 A2**

(22) Data de Depósito: 06/10/2006
(43) Data da Publicação: 09/08/2011
(RPI 2118)



(51) *Int.Cl.:*
C07F 5/02 2006.01
C07D 211/80 2006.01
C08F 2/00 2006.01

(54) Título: **COMPOSTO DE AMIDO-BORATO**

(30) Prioridade Unionista: 07/10/2005 US 60/724,943

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

(72) Inventor(es): Gary L. Jialanella, Peter Nickias, Shaoguang Feng, Toni Ristoski

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2006039584 de 06/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/044735 de 19/04/2007

(57) **Resumo:** COMPOSTO DE AMIDO-BORATO. Em uma concretização, a invenção é um sistema para iniciar polimerizações via radical livre compreendendo: a) em uma parte, um ou mais compostos de amido-borato contendo uma ou mais parcelas amido-borato aniônicas compreendendo um organoborano onde o átomo de boro está ligado a um átomo de nitrogênio de amônia ou um composto orgânico contendo um ou mais átomos de nitrogênio, tal como uma hidrocarbíl amina, uma hidrocarbíl poliamina, ou um heterociclo aromático contendo um ou mais átomos de nitrogênio e um contra íon catiônico e b) em uma segunda parte, um composto de liberação que reaja com o(s) átomo(s) de nitrogênio ligado(s) ao átomo de boro por contato com o amido-borato para formar um radical organoborano. Em uma outra concretização, a invenção é uma composição polimerizável de duas partes compreendendo em uma parte um ou mais compostos de amido-borato e na segunda parte um composto de liberação que reaja com os átomos de nitrogênio ligados ao átomo de boro por contato com o amido-borato para formar um radical organoborano e um ou mais compostos capazes de polimerização via radical livre. A primeira parte poderá adicionalmente compreender um ou mais compostos capazes de polimerização via radical livre. Isto facilita formular composições que tenham razões volumétricas das duas partes comercialmente desejáveis.



PI0617975-4

"COMPOSTO DE AMIDO-BORATO".

Campo da invenção

Esta invenção refere-se a sistemas iniciadores de amido-organoborato que são úteis para composições polimerizáveis contendo tais sistemas.

Antecedentes da invenção

Sistemas baseados em organoborano são conhecidos para iniciar polimerizações via radical livre e promover a adesão a substrato de baixa energia superficial devido à sua habilidade em gerar radicais para polimerizar compostos capazes de polimerização via radical livre, tais como compostos contendo parcelas insaturadas. A oxidação de sistemas baseados em organoborano com oxigênio molecular forma peróxidos energéticos que são exotérmicos e podem ser pirofóricos se não forem cuidadosamente controlados. Devido à alta reatividade dos organoboranos com oxigênio, foram desenvolvidos sistemas que bloqueiam o centro do organoborano para estabilizar o organoborano e que desbloqueiam o centro do organoborano para iniciar a formação de radicais livres. O papel do grupo bloqueador é tornar o centro do organoborano menos suscetível à inserção de oxigênio e iniciação de radical. EP 1 201 722 divulga o uso de L-selectrídeo e borato de fenila como os precursores de borano com ânions hidreto e fenila como grupos bloqueadores. Uma série de patentes emitidas para Skoultchi, patentes U.S. n^{os} 5.106.928, 5.143.884, 5.286.821, 5.310.835 e 5.376.746 (todas incorporadas aqui por referência), e para Zharov, et al., patentes U.S. n^{os} 5.539.070, 5.690.780 e 5.691.065 (todas incorporadas aqui por referência) divulgam composições acrílicas polimerizáveis que são particularmente úteis como adesivos onde complexos de organoboro são usados para iniciar a cura. Pocius em uma série de patentes, patentes U.S. n^{os} 5.616.796, 5.621.143, 5.681.910, 5.686.544, 5.718.977 e 5.795.657 (todas incorporadas aqui por referência) divulgam complexos de amina organoboro usando uma variedade de aminas para complexar o

organoboro, tais como polioxialquileno poliaminas e poliaminas que são o produto de reação de aminas diprimárias e um composto tendo pelo menos dois grupos que reajam com uma amina primária. Uma série de patentes de Sonnenschein et al., patentes U.S. n^{os} 6.806.330, 6.630.759, 6.706.831, 6.713.578, 6.713.579, e 6.710.145 divulgam complexos de amina organoboro onde o organoboro é um borato de triálquila e a amina é selecionada do grupo de aminas tendo um componente estrutural de amidina; heterocíclicos alifáticos tendo pelo menos um nitrogênio no anel heterocíclico; um composto alicíclico tendo ligado ao anel um substituinte tendo uma parcela amina; aminas primárias que adicionalmente tenham um ou mais grupos aceitadores de ligação hidrogênio sendo que há pelo menos dois átomos de carbono entre a amina primária e o grupo aceitador de ligação de ligação hidrogênio; e iminas conjugadas. Estas patentes divulgam composições polimerizáveis contendo os complexos de amina organoboro, um ou mais monômeros, oligômeros ou polímeros tendo insaturação olefínica que sejam capazes de polimerização por polimerização via radical livre e que as composições polimerizáveis poderão ser usadas como composições adesivas, vedantes, de revestimento ou de tintas. Kendall et al., patente U.S. n^o 6.630.555 (incorporada aqui por referência) divulga compostos contendo boro úteis para iniciar polimerizações que são organoboratos internamente bloqueados, incorporados aqui por referência. O termo "internamente bloqueado" com referência aos organoboratos é descrito como um átomo de boro de quatro coordenadas ou valências. Kneafsey et al., publicação de patente U.S. n^o 2003/0226472 e Kneafsey et al., publicação de patente U.S. n^o 2004/0068067 divulgam outra classe de organoboratos útil para iniciar polimerizações que são boratos de tetrahidrocarbila (também conhecidos como sais de boro quaternários), ambos incorporados aqui por referência. Olefinas de baixa energia superficial, tais como

polietileno, polipropileno e politetrafluoretileno, têm uma variedade de propriedades atraentes em uma variedade de usos, tais como em: brinquedos, peças para automóveis, aplicações em móveis e semelhantes. Devido à baixa energia superficial destes materiais plásticos, é muito difícil encontrar composições adesivas que se liguem a estes materiais. Os adesivos comercialmente disponíveis que são usados para estes plásticos requerem pré-tratamentos demorados ou trabalhosos da superfície antes que o adesivo se ligue à superfície. Tais pré-tratamentos incluem tratamento por corona, tratamento por chamas, a aplicação de primers, e semelhantes. A necessidade de um pré-tratamento extensivo da superfície resulta em limitações significativas para os projetistas de componentes para automóveis, brinquedos, móveis e semelhantes.

Existe uma necessidade contínua de sistemas iniciadores de polimerização via radical livre que sejam estáveis sob condições de armazenamento e que sejam capazes de se ligar a substratos de baixa energia superficial.

Sumário da invenção

Em uma concretização, a invenção é:

a) compostos de amido-borato contendo uma ou mais parcelas de amido borato aniônicas compreendendo um organoborato sendo que o átomo de boro está ligado a pelo menos um átomo de nitrogênio de amônia, ou de um composto orgânico contendo um ou mais átomos de nitrogênio, tal como uma hidrocarbíl amina, uma hidrocarbíl poliamina, ou um heterocíclico aromático contendo um ou mais átomos de nitrogênio e opcionalmente um ou mais heteroátomos ou heteroátomos contendo parcelas funcionais, e um ou mais contra-íons catiônicos.

Em uma outra concretização, o amido borato é um composto compreendendo um ou mais ânions boro tetravalentes e um ou mais dentre:

i) um composto orgânico contendo um átomo de nitrogênio e um cátion ou

ii) um cátion amônio;

sendo que cada um ou mais átomos de boro tetravalentes está ligado ao átomo de nitrogênio de um cátion amônio ou um composto orgânico contendo um átomo de nitrogênio.

5 Em uma outra concretização, o amido borato é um composto compreendendo pelo menos um ânion boro tetravalente sendo que o ânion boro está ligado ao átomo de nitrogênio de um de um composto orgânico que contenha um átomo de nitrogênio e um ou mais cátions e o número de ânions
10 borato e cátions é igual.

Em uma outra concretização, o amido borato é um composto compreendendo um ou mais ânions boro tetravalentes ligados a um cátion amônio.

Em uma outra concretização, os amido boratos compreendem
15 dois ou mais amido boratos cada qual compreendendo um ânion boro tetravalente sendo que pelo menos um dos ânions borato está ligado está ligado ao átomo de nitrogênio de um composto orgânico; e pelo menos um dos ânions borato está ligado ao átomo de nitrogênio de um
20 cátion amônio; e sendo que o número de cátions adicionais é o mesmo que o número de átomos de boro covalentes ligados ao átomo de nitrogênio de um composto orgânico contendo pelo menos um átomo de nitrogênio.

Os amido boratos são úteis em composições polimerizáveis
25 de duas partes compreendendo, em uma parte, um ou mais compostos de amido-borato e, em uma segunda parte, um composto de liberação que reaja com os átomos de nitrogênio ligados ao átomo boro por contato com o amido-borato para formar um radical organoborano e um ou mais
30 compostos capazes de polimerização via radical livre.

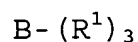
Os amido-boratos possibilitam composições polimerizáveis da invenção são estáveis à, ou próximo da temperatura ambiente e poderão ser curadas sob demanda contatando as duas partes da composição. Ademais, as composições
35 polimerizáveis contendo amido-boratos poderão formar boas ligações com substratos de baixa energia superficial sem a necessidade de primers ou tratamento superficial. As

composições polimerizadas baseadas nos amido boratos demonstram excelentes resistências coesivas e adesivas e assim demonstram excelente estabilidade a altas temperaturas.

5 Descrição detalhada da invenção

O amido-borato compreende um ou mais ânions amido-borato e um ou mais cátions correspondentes que neutralizem o ânion amido-borato. Um borato é um sal de um cátion positivo e um boro tetravalente aniônico. Os amido-
10 boratos são organoboratos onde um dos ligantes no átomo de boro é o nitrogênio da amônia ou um composto orgânico que contenha um heteroátomo ou um heteroátomo contendo parcelas funcionais onde o nitrogênio poderá ser quaternário e catiônico. Em algumas concretizações, o
15 cátion poderá ser o nitrogênio ligado ao boro na forma de um nitrogênio quaternário. Isto é especialmente verdade quando o composto usado para formar o amido-borato tiver mais que um nitrogênio que esteja ligado a um ou mais átomos de boro de organoboranos para formar o amido-
20 borato. O organoborano ligado ao átomo de nitrogênio para formar o amido-borato compreende um átomo de boro com três ligações a parcelas hidrocarbila onde as parcelas hidrocarbila poderão adicionalmente compreender um ou mais heteroátomos ou heteroátomos contendo grupos
25 funcionais que não interfiram com a função descrita dos compostos de amido-borato. Heteroátomos preferidos que poderão estar presentes nas parcelas hidrocarbila descritas aqui incluem oxigênio, enxofre, nitrogênio, silício, halogênios, e semelhantes com oxigênio sendo o
30 mais preferido. Grupos funcionais contendo heteroátomo preferidos que poderão estar presentes como parte das parcelas hidrocarbila conforme descrito aqui incluem éteres, tioéteres, aminas, silanos, siloxanos, e semelhantes com éteres sendo os mais preferidos. O átomo
35 de boro poderá estar ligado a três parcelas hidrocarbila separadas ou poderá estar ligado a duas parcelas hidrocarbila onde uma parcela hidrocarbila tenha duas

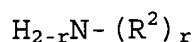
ligações ao átomo de boro formando assim um ou mais
anel(eis) cíclico(s). O organoborano usado para preparar
o amido-borato é preferivelmente um triálquil borano ou
um alquil cicloalquil borano. Preferivelmente, tal
5 organoborano corresponde à fórmula:



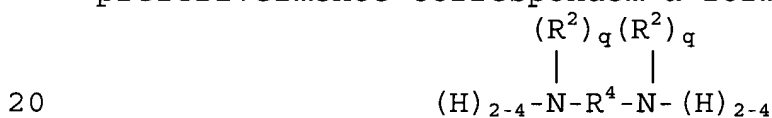
onde B representa boro; e R^1 é separadamente em cada
ocorrência hidrogênio, um grupo alquila ou cicloalquila,
ou dois ou mais R^1 poderão se combinar para formar um
10 anel cicloalifático; com a ressalva de que apenas 1 ou 2
de R^1 poderão ser hidrogênio. Mais preferivelmente,
nenhum dos R^1 é hidrogênio. Preferivelmente, R^1 é um
alquila C_{1-4} , e o mais preferivelmente, alquila C_{2-4} .
Dentre os organoboranos preferidos estão o tri-etil
15 borano, tri-isopropil borano e tri-n-butilborano.

A porção contendo nitrogênio do amido-borato poderá ser
derivada de amônia ou qualquer composto orgânico contendo
átomo de nitrogênio que seja capaz de se ligar ao boro e
é preferivelmente derivado de amônia, uma hidrocarbíl
20 amina ou uma poliamina. Os átomos de nitrogênio de tais
compostos ligados aos átomos de boro para formar boratos
poderão ser primários, secundários ou quaternários,
preferivelmente secundários ou terciários ou
quaternários. Em uma outra concretização preferida, o
25 átomo de nitrogênio ligado ao organoborano para preparar
o amido-borato é um nitrogênio localizado dentro do ou no
anel de um composto heteroatômico cíclico. Naquelas
concretizações onde o nitrogênio for quaternário, a
porção nitrogênio quaternário do amido-borato é o contra-
30 íon catiônico para a porção ânion borato do composto ao
qual o átomo de nitrogênio quaternário está ligado. A
hidrocarbíl amina ou poliamina e o composto heterocíclico
aromático contendo nitrogênio poderão conter heteroátomos
conforme descrito acima ou ser adicionalmente
35 substituídos com substituintes que não interfiram com o
funcionamento de tais compostos nas composições da
invenção conforme descritas acima. As hidrocarbíl aminas

preferivelmente correspondem à fórmula:



Onde R^2 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila, cicloalquila, arila, alcarila ou aralquila, sendo que tal grupo poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos, um ou mais grupos funcionais, conforme descritos acima, ou um próton. R^2 é preferivelmente alquila C_{1-10} , cicloalquila C_{3-10} , arila C_{6-12} , alcarila C_{7-20} , ou aralquila C_{7-20} ; sendo que cada grupo poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos de O ou S, preferivelmente O, ou uma ou mais parcelas funcionais heteroatômicas contendo O ou S. R^2 é mais preferivelmente metila, etila, propila, metoxipropila, etoxipropila, ou propoxipropila. Com referência a alcoxialquila, o número de átomos de carbono se refere aos átomos de carbono totais na parcela. As hidrocarbíl poliaminas preferivelmente correspondem à fórmula:

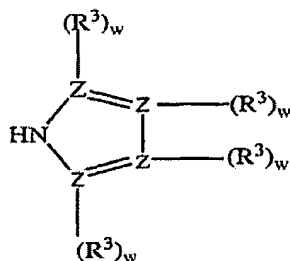


onde R^2 é conforme descrito acima;

R^4 é independentemente em cada ocorrência uma parcela hidrocarbíl divalente que poderá conter um ou mais heteroátomos ou uma ou mais parcelas funcionais contendo heteroátomos conforme escrito acima;

R é independentemente em cada ocorrência 0, 1 ou 2; e q é independentemente em cada ocorrência 1 ou 2.

Os compostos heterocíclicos contendo nitrogênio aromáticos, preferivelmente, correspondem à fórmula

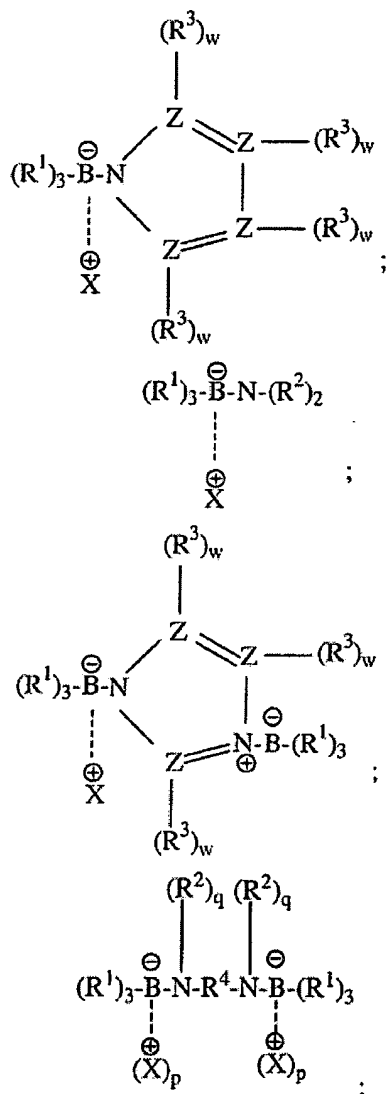


onde R^3 independentemente em cada ocorrência é hidrogênio, um grupo alquila, um grupo alcóxi, aralquila ou arila; sendo que tal grupo poderá opcionalmente conter

um ou mais heteroátomos, um ou mais heteroátomos contendo parcelas funcionais, conforme descrito acima, ou prótons; Z é independentemente em cada ocorrência N, Si, P ou C e w é 0 ou 1 com a ressalva de que quando Z for N ou P, w poderá apenas ser 0, enquanto que Z é C ou Si; w poderá apenas ser 1. Preferivelmente, Z é N ou C. R³ é preferivelmente hidrogênio, alquila C₁₋₁₀, cicloalquila C₃₋₁₀, arila C₆₋₁₂, aralquila C₇₋₂₀; sendo que tal grupo poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos de O ou S, preferivelmente O, ou um ou mais parcelas funcionais contendo heteroátomos O ou S. R³ é mais preferivelmente hidrogênio, alquila C₁₋₄, ou um alcoialquila C₁₋₁₀, ainda mais preferivelmente hidrogênio, metila, etila, propila e o mais preferivelmente hidrogênio. Preferivelmente, R⁴ é independentemente em cada ocorrência é alquileno C₂₋₂₀, cicloalquileno C₃₋₂₀, arileno C₆₋₂₀, alcarileno C₇₋₂₀; opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomos; preferivelmente grupos alquileno C₃₋₂₀, ou alquileno C₂₋₂₀ contendo um ou mais átomos de oxigênio; e ainda mais preferivelmente alquileno C₁₋₄. Heteroátomos preferidos são O e S, com sendo o mais preferido.

O cátion que forma o sal com o amido-borato poderá ser qualquer cátion que forme um sal com o amido-borato. O cátion poderá ser qualquer metal do grupo IA e do grupo IIA, qualquer cátion inorgânico ou cátion orgânico. Preferivelmente, o cátion é um íon ônio ou um íon de metal alcalino. Mais preferivelmente, o cátion é sódio, potássio, um íon fosfônio ou amônio. Íons amônio preferidos são íons tetraalquil amônio, com tetrametil amônio sendo o mais preferido. Íons fosfônio preferidos são tetraalquil fosfônio ou tetraaril fosfônio; com tetrabutyl fosfônio e tetrafenil fosfônio sendo o preferidos.

Os amido boratos preferivelmente correspondem a uma das fórmulas:



onde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 e w são conforme descritos acima;

X é independentemente em cada ocorrência um cátion;

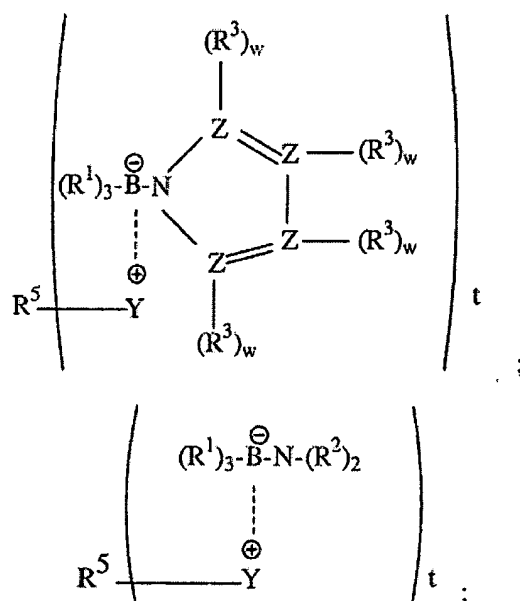
5 P é independentemente em cada ocorrência 0 ou 1;

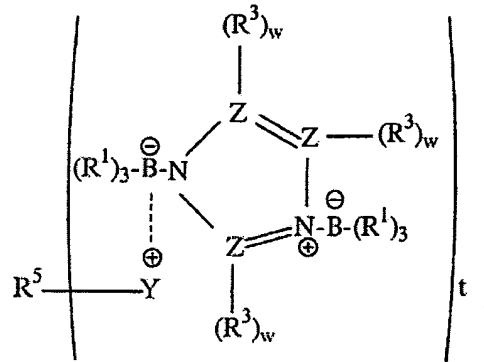
q é independentemente em cada ocorrência 1 ou 2 onde q for 2, o átomo de nitrogênio é o cátion contrabalançando o ânion borato;

com a ressalva de que a soma de p e q em cada par ligado de boro e nitrogênio seja 2; e a soma de p seja 1 ou 2.
 10 Onde q for 2, o nitrogênio não qual ele está ligado seja quaternário e carregue uma carga positiva que equilibre a carga negativa encontrada no boro do borato e um cátion não seja necessário para neutralizar o borato.

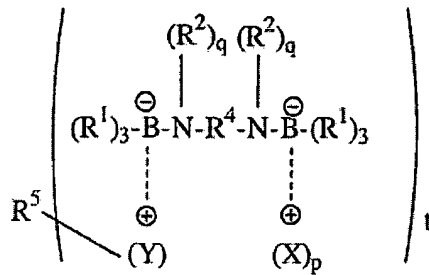
Preferivelmente, X é independentemente em cada ocorrência um íon ônio ou um íon de metal alcalino; mais preferivelmente X é um cátion amônio, fosfônio, potássio ou sódio; ainda mais preferivelmente, X é tetraaquil amônio, teraalquil fosfônio, tetraaril fosfônio ou sódio
 5 e o mais preferivelmente X é tetrametil amônio, tetrabutil amônio, tetrabutil fosfônio ou tetrafenil fosfônio.

Em uma outra concretização, a espécie catiônica poderá ter mais que uma espécie catiônica que forme sais com os
 10 ânions borato. Daí, a espécie catiônica poderá formar um sal com mais que uma espécie borato. Preferivelmente, a espécie catiônica poderá formar um sal com mais que uma espécie borato. Preferivelmente, as espécies catiônicas
 15 com mais que um cátion têm 2 a 4, preferivelmente 2 ou 3 cátions e ainda mais preferivelmente 2. Dentre as espécies catiônicas preferidas tendo mais que um cátion estão compostos tendo 2 ou mais cátions amônio ou fosfônio, com compostos tendo dois cátions amônio sendo
 20 preferidos. Exemplos de tais compostos incluem 1,2-(trimetilamonio) etano. Na concretização onde as espécies catiônicas têm mais que um cátion, os amido-boratos preferivelmente correspondem às seguintes fórmulas:





e



onde R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , w , X , p e q são conforme descrito acima;

5 R^5 é independentemente em cada ocorrência um grupo hidrocarbila opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou heteroátomo compreendendo parcelas funcionais conforme descrito acima;

10 Y é independentemente em cada ocorrência $-N^{\oplus}(R^2)_3$ ou $-P^{\oplus}(R^2)_3$; e

t independentemente em cada ocorrência é 2 ou maior. Preferivelmente, t é 2 a 4, ainda mais preferivelmente 2 ou 3 e o mais preferivelmente 2.

15 Preferivelmente, R^5 é independente em cada ocorrência um alquileno C_{2-20} ; cicloalquileno C_{3-20} , arileno C_{6-20} ; alcarileno C_{7-20} ; ou aralquileno C_{7-20} opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou heteroátomos contendo parcelas funcionais, os heteroátomos preferidos sendo enxofre e oxigênio com oxigênio sendo o mais preferido.

20 Mais preferivelmente, R^5 é um grupo alquileno t -valente, e mais preferivelmente um grupo alquileno C_{2-6} t -valente. O mais preferivelmente, R^5 é um grupo alquileno C_{2-4} divalente.

Os amido-boratos são usados nas composições polimerizáveis da invenção em uma quantidade suficiente para iniciar a polimerização quando a amina é liberada para facilitar o ligamento das composições polimerizáveis onde desejado. Preferivelmente, o amido-borato está presente em composições polimerizáveis em uma quantidade de cerca de 0,1 parte em peso com base no peso da composição ou maior, mais preferivelmente cerca de 0,5 parte em peso ou maior, e o mais preferivelmente cerca de 1 parte em peso ou maior. Preferivelmente, o amido-borato está presente nas composições polimerizáveis em uma quantidade de cerca de 30 partes em peso ou menor com base em 100 partes em peso da composição, mais preferivelmente cerca de 20 partes em peso ou menor e o mais preferivelmente cerca de 10 partes em peso ou menor. Os amido boratos poderão ser preparados a partir das aminas básicas descritas acima, tais aminas estando comercialmente disponíveis. A amina poderá ser contatada com uma base, em um solvente e sem solvente se a amina for líquida, resultando em um sal. Solventes orgânicos inertes, tais como tetrahidrofurano, poderão ser usados. Um sal da amina e o cátion da base é formado. O sal resultante é contatado com um organoborano trivalente para formar o amido-borato. O contato é preferivelmente realizado sob vácuo ou sob uma atmosfera inerte. Preferivelmente, o processo é realizado a temperaturas ambientes. Caso um solvente seja usado, ele poderá ser removido sob vácuo.

O amido-borato é capaz de formar um composto de organoboro trivalente. Os amino boratos são tetravalentes pelo fato de terem quatro ligações com o boro. A espécie geradora de radical livre, o composto de boro trivalente, é formada quando o amido borato é contatado com um composto de liberação. O borano trivalente gera radicais livres reagindo com oxigênio ambiental. O organoborano trivalente é prontamente atacado por oxigênio para formar radicais que iniciam a polimerização via radical livre em

contato com compostos que polimerizam na presença de radicais livres. Contatar o amido-borato com o composto liberador causa a abstração de um dos ligantes ligados a um átomo de boro para convertê-lo em um borano trivalente. O agente de liberação poderá ser qualquer composto que reaja com o átomo de carbono do amido-borato. Geralmente, o agente de liberação tem uma maior afinidade pelo nitrogênio do amino-borato do que o átomo de boro tem pelo átomo de nitrogênio. A liberação da amina ou do amônio a partir do amino borato poderá ocorrer com qualquer química pela qual a troca de energia seja favorável, tal como, ácidos minerais, ácidos orgânicos, ácidos de Lewis, isocianatos, cloretos ácidos, cloretos de sulfonila, aldeídos, e similares. Compostos de liberação preferidos são ácidos e isocianatos. Naquelas concretizações onde um composto tendo um composto heterocíclico capaz de uma polimerização de abertura de anel estiver presente e o iniciador para a polimerização de abertura de anel for um ácido de Lewis, o composto de liberação poderá ser omitido uma vez que ácidos de Lewis também funcionam como composto de liberação. Caso o ácido de Lewis seja usado como o agente de liberação e iniciador de polimerização de abertura de anel, não é necessária nenhuma quantidade adicional além destas quantidades para iniciar a polimerização. A composição da invenção compreenderá uma quantidade suficiente de composto de liberação para iniciar a polimerização a uma taxa aceitável. Preferivelmente, o composto de liberação estará presente em uma base de equivalentes molares, conforme comparados com o amido-borato. Preferivelmente, o composto de liberação estará presente em uma quantidade de cerca de 0,5 equivalentes molares ou maior com base nos equivalente molar de organoborano, mais preferivelmente em uma quantidade de cerca de 1,0 equivalente molar ou maior e o mais preferivelmente cerca de 1,5 equivalente molar ou maior. Preferivelmente, o composto de liberação estará presente

em uma quantidade de 100 equivalentes molares ou menor com base nos equivalentes molares do organoborano, mais preferivelmente em uma quantidade de cerca de 50 equivalentes molares ou menor e o mais preferivelmente
5 cerca de 25 equivalentes molares ou menor.

Preferivelmente, as composições polimerizáveis baseadas nos amido boratos compreendem adicionalmente uma segunda amina que poderá adicionalmente compreender grupos funcionais polares. A segunda amina poderá ser qualquer
10 amina que estabilize as composições da invenção contra polimerização indesejada. Grupos funcionais polares preferidos são grupos éter, grupos tioéter, aminas secundárias e terciárias e semelhantes. Preferivelmente, a segunda amina compreende uma alcóxi alquila amina ou uma
15 poliamina, isto é, um composto tendo dois ou mais grupos amino. A cadeia principal alquila da segunda amina é preferivelmente um grupo alquila C_{2-8} , e mais preferivelmente alquila C_{2-4} . Preferivelmente o grupo alquila no grupo alcóxi é um alquila C_{1-8} , mais
20 preferivelmente um alquila C_{1-4} e, o mais preferivelmente, um grupo metila. Alcóxi aminas preferidas incluem metoxipropilamina, metoxietilamina, e etoxipropilamina; com metoxipropilamina sendo a mais preferida. A segunda amina estará presente em uma quantidade suficiente para
25 estabilizar as composições da invenção para evitar polimerização prematura. Preferivelmente, a segunda amina estará presente em uma quantidade de cerca de 1 mole por cento ou maior, com base nos moles do amido-borato presente e mais preferivelmente em uma quantidade de
30 cerca de 10 moles por cento ou maior. Preferivelmente, a segunda amina estará presente em uma quantidade de cerca de 1.000 moles por cento ou menor, com base nos moles do amido-borato presente e mais preferivelmente de cerca de 300 moles por cento ou menor.

35 Compostos capazes de polimerização via radical livre que poderão ser usados nas composições polimerizáveis da invenção incluem monômeros, oligômeros, polímeros ou

misturas destes que contenham insaturação olefínica que possam polimerizar por polimerização via radical livre. Tais compostos são bem conhecidos daqueles entendidos no assunto. Mottus, patente U.S. nº 3.275.611, provê uma
5 descrição de tais compostos na coluna 2, linha 46 à coluna 4, linha 16, incorporada aqui por referência. Classes preferidas de compostos contendo insaturação olefínica são divulgadas em Sonnenschein et al. patentes U.S. nºs 6.730.759 (coluna 9, linhas 7 a 54); 6.706.831,
10 6.713.578, 6.713.579 e 6.710.145, porções relevantes das quais sendo incorporadas aqui por referência. Exemplos de acrilatos e metacrilatos preferidos são divulgados em Skoultchi, patente U.S. nº 5.286.821 na coluna 3, linha 50 à coluna 6, linha 12, incorporada aqui por referência,
15 e Pocius, patente U.S. nº 5.681.910 na coluna 9, linha 28 à coluna 12, linha 25, incorporada aqui por referência. Também úteis nestas composições são moléculas reticulantes de acrilato incluindo dimetacrilato de etileno glicol, diacrilato de etileno glicol,
20 diemtacrilato de trietileno glicol, bismetacrilóxi carbonato de tetraetileno glicol, diacrilato de polietileno glicol, dimetacrilato de tetraetileno glicol, diacrilato de diglicerol, dimetacrilato de dietileno glicol, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de
25 trimetilolpropano, metacrilato de isobornila e metacrilato de tetrahidrofurfurila. Na concretização onde a composição for usada como adesivo, compostos baseados em acrilatos e/ou metacrilatos são preferivelmente usados como os compostos capazes de polimerização via radical
30 livre. Os compostos de acrilato e metacrilato mais preferidos incluem metacrilato de metila, metacrilato de butila, metacrilato de 2-etil hexila, metacrilato de ciclohexilmetila e metacrilato de tetrahidrofurfurila. Quantidades preferidas de compostos capazes de
35 polimerização via radical livre são cerca de 10 partes em peso ou maior com base em 100 partes em peso de formulação total, mais preferivelmente cerca de 20 partes

em peso ou maior e o mais preferivelmente cerca de 30 partes em peso ou maior. Quantidades preferidas de compostos capazes de polimerização via radical livre são cerca de 10 partes em peso ou maior com base em 100 partes em peso de formulação total, mais preferivelmente cerca de 20 partes em peso ou maior e o mais preferivelmente cerca de 30 partes em peso ou maior. Quantidades preferidas de compostos capazes de polimerização via radical livre são cerca de 90 partes em peso ou menor com base em 100 partes em peso de formulação total, mais preferivelmente cerca de 85 partes em peso ou menor e o mais preferivelmente cerca de 80 partes em peso ou menor.

Em uma outra concretização, a invenção das composições polimerizáveis poderá adicionalmente compreender um ou mais compostos, oligômeros, ou pré-polímeros tendo uma cadeia principal de siloxano e parcelas reativas capazes de polimerização, um catalisador para a polimerização do(s) um ou mais composto(s), oligômero(s) ou pré-polímero(s) tendo uma cadeia principal de siloxano e parcelas reativas capazes de polimerização conforme divulgado na patente U.S. nº 6.777.512, intitulada AMINE ORGANOBORANE COMPLEX INITIATED POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING SILOXANE POLYMERIZABLE COMPONENTS (coluna 12, linha 66 à coluna 15, linha 54) incorporada aqui por referência.

As composições da invenção poderão adicionalmente conter uma quantidade estabilizante de uma dihidrocarbíl hidroxil amina ou radicais nítróxi estáveis, tais como aqueles divulgados por Jialanella, publicação de pedido de patente U.S. nº 2005/0004332, aqui incorporada por referência. Estabilizante conforme usado aqui refere-se a evitar a polimerização até que seja desejada. Geralmente isto significa que a polimerização é inibida durante condições normais de armazenamento. Condições normais de armazenamento significa armazenamento a uma temperatura de cerca de 0°C a cerca de 40°C, sendo que adesivos são armazenados em recipientes selados. Uma composição

estável é uma que não experimente aumentos de viscosidade indesejados durante um período definido. O crescimento da viscosidade é uma evidência de polimerização dos monômeros presentes. Em uma concretização preferida, uma
5 composição é estável se a viscosidade não aumentar mais que 150 por cento ao longo de um período de 30 dias quando armazenada a temperaturas de 40°C ou menos, mais preferivelmente 100 por cento ou menos ao longo de um período de 30 dias e o mais preferivelmente 50 por cento
10 ou menos ao longo de um período de tempo de 30 dias. Dihidrocarbíl hidroxil amins preferidas úteis aqui incluem quaisquer de tais compostos que, quando incluídos nas composições desta invenção, melhoram a estabilidade das composições conforme descritas aqui. Dentre as
15 dihidrocarbíl hidroxil amins preferidas estão a base livre de hiroxilamina da BASF, derivados de hidroxilamina da Mitsui Chemicals America, Inc. e Produtos IRGASTAB^{MR} FS da Ciba Specialty Chemicals que contêm bis(alquil sebo hidrogenato) amina oxidada , também descrita como bis(N-dodecil) N-hidroxil amina. As dihidrocarbíl hidroxil amins são utilizadas em quantidades suficientes para estabilizar as composições da invenção. Preferivelmente, as dihidrocarbíl hidroxil amins da invenção são usadas em uma quantidade de cerca de 1 parte por milhão em peso
20 das composições da invenção ou maior, mais preferivelmente cerca de 2 partes por milhão ou maior, e o mais preferivelmente cerca de 5 partes em peso por milhão ou maior. Preferivelmente, as dihidrocarbíl hidroxil amins da invenção são usadas em uma quantidade
25 de cerca de 100.000 partes por milhão em peso das composições da invenção ou menor, mais preferivelmente cerca de 50.000 partes por milhão ou menor, e o mais preferivelmente cerca de 25.000 partes em peso por milhão ou menor.

35 As composições da invenção poderão adicionalmente compreender um acelerador para a cura das composições polimerizáveis. Os aceleradores compreendem pelo menos um

composto contendo uma estrutura de quinona ou pelo menos pelo menos um composto contendo pelo menos um anel aromático e um ou mais, preferivelmente dois, substituintes no anel aromático selecionado dentre hidroxila, éter e ambos. Quando um composto é usado, os substituintes estão localizados ou orto ou para um em relação ao outro. Em uma concretização, o acelerador é qualquer composto contendo uma estrutura de quinona o qual composto acelera a cura das composições polimerizáveis, conforme descrito por Jialanella, publicação de pedido de patente U.S. nº 2005-0004332, incorporado aqui por referência. Para composições adesivas, quinonas preferidas também facilitam a adesão de composições polimerizáveis às superfícies do substrato. Quinonas mais preferidas incluem antraquinona, benzoquinona, 2-fenilbenzoquinona, ortoquinona, e benzoquinona substituída. Compostos contendo quinona mais preferidos incluem a benzoquinona. A quantidade de quinona usada é aquela quantidade que acelere a cura das composições e não iniba a adesão da composição à superfície do substrato. Se muito pouco for usado, não há aumento significativo na velocidade de cura. Se demais for usado, a composição não aderirá a uma superfície de substrato. Preferivelmente, a quinona é usada em uma quantidade de cerca de 0,01 parte em peso com base em 100 partes de composição polimerizável ou maior, mais preferivelmente cerca de 0,02 parte em peso ou maior, e o mais preferivelmente cerca de 0,04 parte em peso ou maior. Preferivelmente, a quinona é usada em uma quantidade de cerca de 0,1 parte em peso com base em 100 partes de composição polimerizável ou menor, mais preferivelmente cerca de 0,8 parte em peso ou menor, e o mais preferivelmente cerca de 0,4 parte em peso ou menor. Em uma outra concretização, o acelerador compreende pelo menos um composto contendo pelo menos um anel aromático e pelo menos um, preferivelmente dois, substituintes no anel aromático selecionado dentre hidroxila, éter e

ambos, onde dois substituintes estejam localizados ou em posição orto ou para, um em relação ao outro. Os compostos contendo anel aromático substituído são usados em conjunto com um composto tendo uma parcela peróxi.

5 conforme descrito em Jialanella, publicação de pedido de patente U.S. nº 2005-0004332 incorporada aqui por referência. O composto aromático substituído poderá conter qualquer parcela aromática, incluindo aqueles com múltiplas estruturas de anel. Os compostos aromáticos

10 substituídos preferivelmente contêm dois ou mais grupos funcionais selecionados dentre hidróxi e éter. Preferivelmente, os compostos aromáticos substituídos contêm pelo menos uma parcela hidróxi e outra hidróxi ou éter. O mais preferivelmente, o composto aromático

15 substituído contém pelo menos uma parcela hidróxi e pelo menos uma parcela éter. Preferivelmente, os compostos aromáticos substituídos contêm estruturas de anel aromático de benzeno, antraceno, ou naftaleno. Os compostos aromáticos substituídos poderão ser

20 substituídos com qualquer substituinte que não interfira com a formação de radicais livres com outros compostos. Substituintes preferidos incluem grupos alquila, arila, ou aralquila, e grupos contendo heteroátomos de oxigênio ou enxofre. Os substituintes mais preferidos incluem

25 grupos arila e grupos contendo heteroátomo. Dentre os compostos contendo anel aromático substituído mais preferidos estão antrahidroquinonas, naftahidroquinonas, metil éter de hidroquinona, e alquiléteres de hidroquinona. A quantidade usada de composto contendo

30 anel aromático substituído é uma quantidade que acelere a cura das composições, e que não iniba a adesão da composição à superfície de substrato usada. Se muito pouco for usado, não há um aumento expressivo na velocidade de reação. Se demais for usado, a composição

35 não aderirá à superfície do substrato. Preferivelmente, o composto contendo anel aromático substituído é usado em uma quantidade de cerca de 0,1 parte em peso ou maior da

composição polimerizável com base em 100 partes, mais preferivelmente cerca de 1 parte em peso ou maior, e o mais preferivelmente cerca de 2 partes em peso ou maior. Preferivelmente, o composto contendo anel aromático substituído é usado em uma quantidade de cerca de 4 partes em peso ou menor da composição polimerizável com base em 100 partes, mais preferivelmente cerca de 3 partes em peso ou menor, e o mais preferivelmente cerca de 2,5 partes em peso ou menor.

Em conjunto com o composto contendo anel aromático substituído, é usado um composto contendo peróxi. Qualquer composto contendo peróxi que reaja com o composto contendo anel aromático substituído para formar radicais livres poderá ser usado. Compostos contendo peróxi preferidos incluem peróxidos de dialquila, peróxidos de diarila, peróxidos de diacila, hidroperóxidos de alquila, e hidroperóxidos de arila. Compostos contendo peróxi mais preferidos incluem peróxidos de t-butila, peróxido de benzoíla, perbenzoato de t-butila. Os compostos contendo peróxi mais preferidos incluem peróxido de benzoíla e perbenzoato de t-butila. A quantidade de composto contendo peróxi usada é aquela quantidade que acelere a cura da composição. Se muito pouco for usado, não há aumento significativo na velocidade de cura. Se demais for usado, o adesivo não se liga às poliolefinas. Preferivelmente, o composto contendo peróxi é usado em uma quantidade de cerca de 0,1 parte em peso ou maior da composição polimerizável, com base em 100 partes, mais preferivelmente cerca de 1 parte em peso ou maior, e o mais preferivelmente cerca de 2 partes em peso ou maior. Preferivelmente, o composto contendo peróxi é usado em uma quantidade de cerca de 4 partes em peso ou menor da composição polimerizável com base em 100 partes, mais preferivelmente cerca de 3 partes em peso ou menor, e o mais preferivelmente cerca de 2,5 partes em peso ou menor. Preferivelmente, a quantidade relativa de composto contendo peróxi para

composto contendo anel aromático substituído é selecionado de maneira tal que a maioria dos radicais livres gerados reaja com o composto de anel aromático substituído. Daí, a razão molar de composto contendo peróxi para composto contendo anel aromático substituído é de um ou menor. Se a razão for muito alta, então não será observada nenhuma adesão a poliolefinas. Se a razão for muito baixa, então a taxa de cura do adesivo não será aumentada. Preferivelmente, a razão molar de composto contendo peróxi para composto contendo anel aromático substituído é de cerca de 1:4 ou maior, e o mais preferivelmente de cerca de 2:3 ou maior. Preferivelmente, a razão molar de composto contendo peróxi para composto contendo anel aromático substituído é de cerca de 1:1 ou menor.

Preferivelmente, o acelerador é localizado na parte que não contém o amido-borato. Freqüentemente a parte contendo o amido-borato é referida como o lado endurecedor, e a outra parte é referida como o lado resina uma vez que grande parte do composto polimerizável é encontrada nesta parte.

Hidrocarbila conforme usado aqui significa qualquer parcela tendo tanto átomos de carbono quanto de hidrogênio e inclui cadeias de hidrocarboneto saturadas ou insaturadas, ramificadas ou não ramificadas e estruturas de anel aromático e não aromático. Alquila refere-se a cadeias de hidrocarboneto saturadas ramificadas e não ramificadas. Alquenila refere-se a cadeias de hidrocarboneto ramificadas e não ramificadas. Arila significa uma parcela de hidrocarboneto aromático. Alcarila refere-se a uma parcela de hidrocarboneto aromático com uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada ligada. Aralquila significa uma cadeia de hidrocarboneto linear ou ramificada com um grupo arila ligado. Acila significa uma parcela hidrocarbila e carbonila. Alquileno significa uma parcela alquila divalente. Salvo indicação em contrário, essas parcelas

poderão ser substituídas com qualquer outro substituinte que não interfira significativamente na função do composto ao qual a parcela está acoplada ou ligada.

As composições polimerizáveis ou composições adesivas de
5 duas partes da invenção são adequadas para uso com equipamentos de aplicação convencionais, comercialmente disponíveis para composições de duas partes. Uma vez que as duas partes tenham sido combinadas, a composição deverá ser usada rapidamente, uma vez que a vida em pote
10 (tempo aberto) poderá ser curta dependendo da mistura de monômeros, a quantidade de amido-borato, a quantidade de catalisador e a temperatura na qual o ligamento é realizado. As composições adesivas da invenção são aplicadas a um ou a ambos os substratos e então os
15 substratos são unidos entre si, preferivelmente com pressão para forçar o excesso de composição para fora da linha de ligamento. Em geral, os substratos deverão ser contatados com a composição disposta entre os mesmos pouco depois da composição ter sido aplicada,
20 preferivelmente dentro de cerca de 10 minutos. A espessura de linha de ligamento típica é de cerca de 0,13 mm (0,005 polegada) a cerca de 0,76 mm (0,03 polegada). A linha de ligamento poderá ser mais espessa se for necessário o preenchimento de um vão uma vez que a
25 composição da invenção pode funcionar tanto como adesivo quanto como preenchedor de vãos. O processo de ligamento poderá ser facilmente realizado à temperatura ambiente, e para melhorar o grau de ligamento, é preferível manter a temperatura abaixo de 55°C e mais preferivelmente abaixo
30 de cerca de 40°C.

As composições poderão adicionalmente compreender uma variedade de aditivos opcionais. Um aditivo particularmente útil é um espessante tal como um poli(metacrilato de metila) de peso molecular médio a
35 alto (cerca de 10.000 a cerca de 1.000.000) que poderá ser incorporado em uma quantidade de cerca de 10 a cerca de 60 partes em peso, com base em 100 partes da

composição. Espessantes poderão ser empregados para aumentar a viscosidade da composição para facilitar a aplicação da composição.

5 Outro aditivo particularmente útil é um material elastomérico. Os materiais poderão melhorar a rigidez a fraturas das composições feitas com os mesmos que poderá ser benéfico quando, por exemplo, ligar materiais rígidos de alto limite de elasticidade, tais como substratos metálicos que não absorvam energia mecanicamente tão
10 facilmente quanto outros materiais, tais como substratos poliméricos flexíveis. Tais aditivos poderão ser incorporados em uma quantidade de cerca de 5 partes a cerca de 35 partes em peso, com base em 100 partes da composição. Modificadores elastoméricos úteis incluem
15 polietilenos clorados ou clorossulfonados, tais como o HYPALON^{MR} 30 (comercialmente disponível da E. I. DuPont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware) e copolímeros em bloco de estireno e dienos conjugados (comercialmente disponíveis da Dexco Polymers sob a designação comercial
20 VECTOR, e Firestone sob a designação comercial STEREON). Também úteis, e ainda mais preferidos, são certos copolímeros de enxerto, tais como partículas que compreendam núcleos ou reticulados de borracha ou borrachosos envolvidos por envoltórios relativamente
25 duros, esses materiais freqüentemente sendo referidos como polímeros de "núcleo-envoltório". Os mais preferidos são copolímeros de enxerto de acrilonitrila-butadieno-estireno comercialmente disponíveis da Rohm and Haas. Adicionalmente a melhorar a tenacidade à fratura da
30 composição, polímeros de núcleo-envoltório também poderão conferir propriedades melhoradas de espalhamento e fluxo à composição não curada. Estas propriedades melhoradas podem ser manifestadas por uma tendência reduzida da composição deixar um "filete" indesejável, quando
35 aplicada por um aplicador do tipo seringa, ou arquear ou colapsar após ter sido aplicada a uma superfície vertical. O uso de mais que 20 partes de um aditivo de

polímero núcleo-convoltório é desejável para alcançar resistênciã a arqueamento-colapso melhorada. Geralmente, a quantidade de polímero enrijecedor usada é aquela quantidade que dê a desejada tenacidade ao polímero ou adesivo preparado.

5 A composição polimerizável utilizando amido-boratos de acordo com a invenção poderão ser usadas de uma variedade de maneiras, incluindo como adesivos, revestimentos, primers, para modificar a superfície dos polímeros, e
10 resinas de moldagem por injeção. Elas também poderão ser usadas como resinas matrizes em conjunto com mantas de fibras de vidro e metálicas, tais como em operações de moldagem por transferência. Elas poderão ainda ser usadas como encapsulantes e compostos de preenchimento tais como
15 na manufatura de componentes elétricos, placas de circuito impresso e similares. Bastante desejavelmente, elas provêm composições adesivas polimerizáveis que poderão ligar uma ampla gama de substratos, incluindo polímeros, madeiras, cerâmicos, concreto, vidro e metais
20 imprimados ou não imprimados. Outra aplicação correlata desejável é seu uso para promover a adesão de tintas em substratos de baixa energia superficial, tais como, polietileno, polipropileno, tereftalato de polietileno, poliamidas, e politetrafluoretileno, e seus copolímeros.
25 Nesta concretização, a composição é revestida sobre a superfície do substrato para modificar a superfície para intensificar a adesão do revestimento final à superfície do substrato. Em seguida, o revestimento poderá ser aplicado à superfície tratada.
30 As composições polimerizáveis são especialmente úteis para adesivamente ligar substratos plásticos ou poliméricos com baixa energia superficial que historicamente têm sido muito difíceis de ligar sem usar técnicas complicadas de preparação de superfícies, de
35 imprimir, etc. Por substratos com baixa energia superficial quer-se dizer materiais que tenham uma energia superficial de cerca de 45 mJ/m² ou menos, e o

mais preferivelmente cerca de 35 mJ/m² ou menos. Incluídos entre tais materiais estão polietileno, polipropileno, acrilonitrila-butadieno-estireno, poliamidas, poliestireno sindiotático, copolímeros em 5 bloco contendo olefinas, e polímeros fluorados, tais como politetrafluoretileno (TEFLON^{MR}) que tem uma energia superficial de menos que cerca de 20 mJ/m². (A expressão "energia superficial" é freqüentemente usada sinonimicamente com "tensão de molhagem crítica" por 10 outros). Outros polímeros de energias superficiais um tanto quanto mais altas que poderão utilmente ser ligados com as composições da invenção incluem policarbonato, poli(metacrilato de metila), e poli(cloreto de vinila) As composições polimerizáveis utilizando amido-boratos da 15 invenção poderão ser prontamente usadas como adesivos de duas partes. Os componentes das composições polimerizáveis são misturadas conforme seria normalmente feito quando trabalhando com tais materiais. O composto de liberação para o amido-borato é geralmente incluído 20 com o componente polimerizável via radical livre de maneira a separá-lo do amido-borato, provendo assim uma parte da composição de duas partes. Os amido-boratos do sistema iniciador de polimerização provêm a segunda parte da composição e são adicionados à primeira parte 25 pouco tempo antes que seja desejado usar a composição. Semelhantemente, o catalisador de ácido de Lewis quando usado para a polimerização com o composto abridor de anel heterocíclico é mantido separado do composto abridor de anel heterocíclico. O catalisador de ácido de Lewis 30 poderá ser adicionado à primeira parte diretamente ou poderá ser pré-dissolvido em um portador adequado, tal como um monômero olefínico reativo, i. é, metacrilato de metila ou uma solução viscosa de metacrilato de metila/poli(metacrilato de metila).

35 As composições adesivas da invenção poderão ser usadas para ligar dois ou mais substratos entre si contatando as partes da composição entre si, contatando os substratos

com a composição adesiva disposta entre os substratos e permitindo que a composição adesiva cure. Em uma outra concretização, a invenção é um laminado que compreende dois ou mais substratos tendo a composição da invenção disposta entre os substratos. A composição adesiva curada contém o resíduo do organoborano derivado do amido-borato conforme descrito aqui.

Preferivelmente, as composições de duas partes misturadas da invenção têm uma viscosidade adequada para permitir a aplicação sem gotejar. Preferivelmente, as viscosidades dos dois componentes individuais deverão ser da mesma ordem ou grandeza. Preferivelmente, as composições misturadas terão uma viscosidade de cerca de 0,1 Pa.S (100 centipoises) ou maior, mais preferivelmente cerca de 5,0 Pa.S (5.000 centipoises) ou maior e o mais preferivelmente cerca de 10,0 Pa.S (10.000 centipoises) ou maior. Preferivelmente, as composições adesivas têm uma viscosidade de cerca de 500 Pa.S (500.000 centipoises) ou menor, mais preferivelmente 150 Pa.S (150.000 centipoises) ou menor, e o mais preferivelmente cerca de 50 Pa.S (50.000 centipoises) ou menor. Viscosidade conforme usado nesta seção é medida usando um viscosímetro Brookfield de acordo com ASTM D2196 usando as condições de um fuso número 7, 20 RPM e 25°C.

25 Concretizações Específicas

Os seguintes exemplos são incluídos para fins ilustrativos apenas, e não são pretendidos para limitar a abrangência das reivindicações. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens são em peso.

30 Ingredientes

Os seguintes ingredientes foram usados nos exemplos providos a seguir:

metacrilato de metila comercialmente disponível da Rohm & Haas;

35 poli(metacrilato de metila) (PM 270.000) comercialmente disponível da Rohm America Inc. sob a marca e designação comercial DEGALON LP51/07;

poli(metacrilato de metila) PM 996.000, comercialmente disponível da Aldrich;

sílica pirogênica comercialmente disponível da Cabot sob a marca e designação comercial CAB-O-SIL^{MR} TS-720;

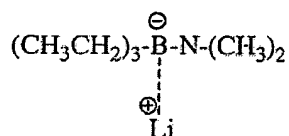
5 ácido acrílico comercialmente disponível da Sigma Aldrich;

PARALOID MR BTA 753 ER metacrilato de butadieno-estireno e copolímero, comercialmente disponível da Rohm & Haas Company;

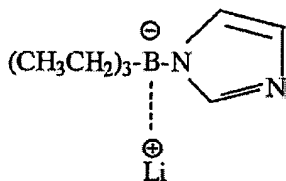
10 HYPALON^{MR} 20 polietileno clorossulfonado comercialmente disponível da DuPont-Dow Elastomers;

SCOTCHLITE^{MR} VS5500 bolhas de vidro comercialmente disponíveis da 3M.

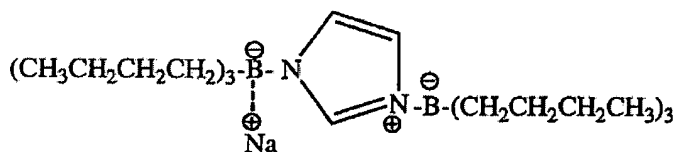
Amido-borato 1



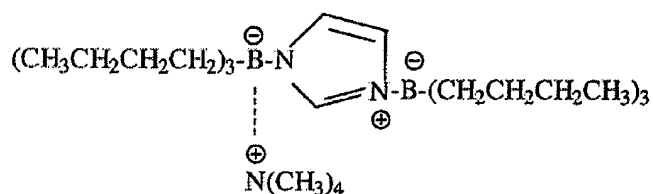
15 Amido-borato 2



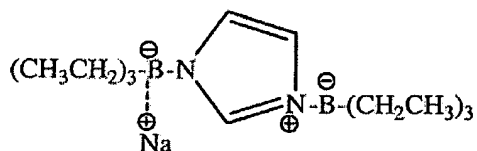
Amido-borato 3



Amido-borato 4

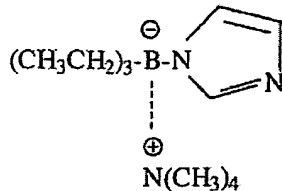


Amido-borato 5

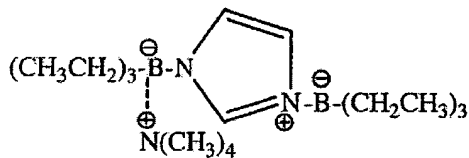


Amido-borato 6 era o amido-borato 5 misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro presentes.

Amido-borato 7

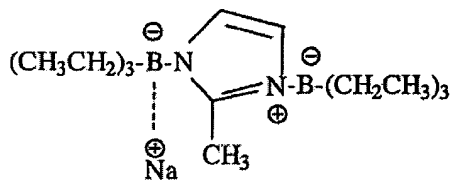


5 Amido-borato 8

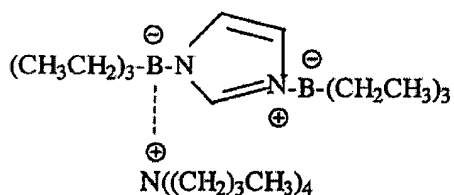


Amido-borato 8 foi misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro presentes.

Amido-borato 9

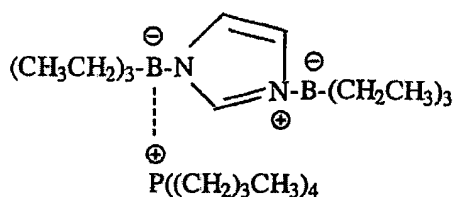


10 Amido-borato 10



Amido borato 10 foi misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro presentes.

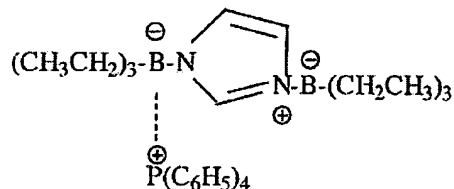
Amido-borato 11



15 Amido borato 11 foi misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro

presentes.

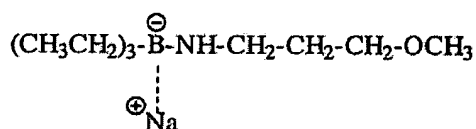
Amido-borato 12



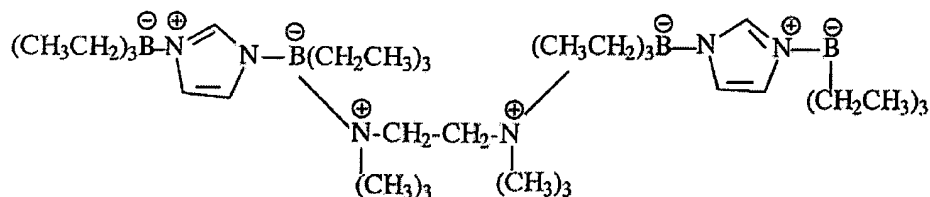
Amido borato 12 foi misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro presentes.

5

Amido-borato 13



Amido-borato 14



Amido borato 14 foi misturado com 30 moles por cento de metoxipropil amina baseados nos equivalentes de boro presentes.

10

Síntese de Amido-boratos

Deverá ser entendido que a presente invenção é operável na ausência de qualquer componente que não tenha sido especificamente divulgado. Salvo indicação em contrário, todas as partes e percentagens estão expressas em uma base de peso. O termo "da noite para o dia", caso usado, refere-se a um tempo de aproximadamente 16-18 horas, "temperatura ambiente", caso usado, refere-se a uma temperatura de cerca de 20-25°C.

Todos os reagentes foram adquiridos da Aldrich e todos os solventes foram purificados usando as técnicas divulgadas por Pangborn et al., *Organometallics*, 15, 1518-1520, (1996). Todos os compostos, soluções, e reações foram manipulados sob uma atmosfera inerte (câmara inerte). Deslocamentos de NMR de H^1 e de C^{13} foram referenciados a

25

ressonâncias internas de solventes e são reportados relativamente a TMS.

Exemplo 1

Preparação de Amido-Borato 1 Dimetilamidotrietilborato de Lítio

5 A uma pasta do sólido, dimetilamida de lítio (2,55 g, 50 mmoles) em 30 mL de THF foi adicionado trietilborano (4,90 g, 50 mmoles) lentamente por meio de seringa e a mistura resultante foi agitada lentamente durante 5
10 minutos à temperatura ambiente. O solvente foi removido sob vácuo para dar um sólido branco. O produto bruto foi adicionalmente lavado com hexano e secado sob vácuo durante 2 horas para dar o produto desejado (rendimento de 86 por cento).

15 Os dados espectroscópicos são os seguintes: NMR H^1 (C_6D_6 , $23^\circ C$): δ 3,89 (s br, 6H), 1,90(t, 9H, CH_2Me), 0,42(que, 6H, CH_2Me).

Preparação de Amido-Borato 5

20 A uma pasta do sólido, sal sódico de imidazol (4,5 g, 50 mmoles) em 30 mL de THF foi adicionado trietilborano (9,80 g, 100 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 45 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. O solvente foi removido sob vácuo para dar um óleo marrom.
25 O produto bruto foi usado sem purificação adicional (rendimento de 98 por cento).

Preparação de Amido-Borato 8

30 A uma pasta do sólido, sal sódico de imidazol (9,006 g, 100 mmoles) e cloreto de tetrametilamônio (10,96 g, 100 mmoles) em 200 mL de THF foi adicionado trietilborano (19,6 g, 200 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 60 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente.

35 Os sais formados foram filtrados e lavados com 25 mL de THF duas vezes. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo para dar o produto desejado na forma de um óleo marrom. O produto bruto foi usado sem purificação

adicional (rendimento de 88 por cento).

Preparação de Amido-Borato 9

A uma pasta do sólido, sal sódico de 2-metilimidazol (5,205 g, 50 mmoles), preparada reagindo 2-metilimidazol
5 com uma quantidade estequiométrica de NaH em THF, em 30 mL de THF foi adicionado trietilborano (9,81 g, 100 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 45 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. O solvente foi
10 removido sob vácuo para dar um óleo marrom (14,35 g, rendimento de 95,6 por cento). O produto bruto foi usado sem purificação adicional.

Preparação de Amido-Borato 10

A uma pasta de sal sódico de imidazol (9,006 g, 100
15 mmoles) e cloreto de tetrabutylamônio (27,90 g, 200 mmoles) em 200 mL de THF foi adicionado trietilborano (19,6 g, 200 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 60 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. Os
20 sais formados foram filtrados e lavados com 25 mL de THF duas vezes. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo para dar o produto desejado na forma de um óleo marrom (43,9 g, 86,7 por cento de rendimento).

Preparação de Amido-Borato 11

25 A uma pasta de sal sódico de imidazol (9,006 g, 100 mmoles) e brometo de tetrabutylfosfônio (34,1 g, 100 mmoles) em 200 mL de THF foi adicionado trietilborano (19,6 g, 200 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 60 minutos e a mistura resultante foi agitada
30 lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. Os sais formados foram filtrados e lavados com 25 mL de THF duas vezes. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo para dar o produto desejado na forma de sólidos oleosos marrons (46,6 g, 89,1 por cento de rendimento).

35 Preparação de Amido-Borato 12

A uma pasta do sólido, sal sódico de imidazol (4,5 g, 50 mmoles) e brometo de tetranetilfosfônio (21 g, 50 mmoles)

em 200 mL de THF foi adicionado trietilborano (9,8 g, 100 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 60 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. Os sais formados foram filtrados e lavados com 25 mL de THF duas vezes. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo para dar o produto desejado na forma de sólidos marrons (27,47 g, 91,2 por cento de rendimento).

Preparação de Amido-Borato 13

10 a uma solução de trietilborano (4,9 g, 50 mmoles) em 30 mL de THF foi adicionada 3-metoxipropilamina (4,5 g, 50,5 mmoles) lentamente com uma seringa ao longo de 15 minutos e então hidreto de sódio (1,22 g, 50,8 mmoles) foi adicionado à mistura resultante. A pasta foi então suavemente refluxada da noite para o dia. O solvente foi removido sob vácuo para dar um sólido esbranquiçado que foi lavado com hexanos e secado (9,32 g, 89, 1 por cento de rendimento). O produto bruto foi usado sem purificação adicional.

20 Preparação de Amido-Borato 14

A uma pasta de sal sódico de imidazol (4,5 g, 50 mmoles) e diiodeto de hexametil-1,2-etanodiamínio (10,1 g, 25,2 mmoles), preparado reagindo tetrametil etilenodiamina com excesso de iodeto de metila, em 200 mL de THF foi adicionado trietilborano (9,8 g, 100 mmoles) lentamente por meio de seringa ao longo de 60 minutos e a mistura resultante foi agitada lentamente da noite para o dia à temperatura ambiente. Os sais formados foram filtrados e lavados com 25 mL de THF duas vezes. O solvente do filtrado foi removido sob vácuo para dar o produto desejado na forma de sólidos marrons. O produto bruto foi usado sem purificação adicional (13,3 g, 79,2 por cento de rendimento).

Preparação de Composições Adesivas

35 Formulações de duas partes foram preparadas misturando os ingredientes para cada parte, que foram então colocadas em recipientes separados. Foram feitas diversas

formulações diferentes de parte B (lado endurecedor).

Parte A - Resina

Os seguintes ingredientes foram adicionados a um recipiente de metal de 3,79 litros (1 galão) e rolados em um moinho de rolos durante 24 a 72 horas. Para os amido-
5 boratos 1 a 8, os ingredientes foram 63 partes de metacrilato de metila, 18 partes de poli(metacrilato de metila) (PM = 270.000), e 5 partes de polietileno clorossulfonado (HYPALON^{MR} PM 20). 86 partes dos
10 ingredientes misturados foram adicionadas a um copo plástico de 236 mL (8 onças). Os ingredientes foram totalmente misturados manualmente usando um depressor lingual durante 3 minutos. Duas partes de bolhas de vidro e duas partes de sílica pirogênica foram adicionadas e os
15 ingredientes foram completamente misturados manualmente usando um depressor lingual durante 3 minutos. Dez partes de ácido acrílico foram adicionadas e os ingredientes completamente misturados manualmente usando um depressor lingual durante 3 minutos. A mistura resultante foi
20 embalada em um copo plástico de 236 mL (8 onças).

Para os amido-boratos 9 a 14, os ingredientes eram 58,7 partes de metacrilato de metila, 16,3 partes de copolímero de metacrilato-butadieno-estireno, 15,2 partes de polietileno clorossulfonado, 0,25 parte de metil éter de hidroquinona e 9,5 partes de ácido metacrílico. Todas
25 as formulações de resinas foram misturadas usando um FlackTek SpeedMixer^{MR} DAC 400 FVZ duplo assimétrico centrífugo da Hauschild Engineering. O polietileno clorado foi combinado com metacrilato de metila (MMA)
30 para formar uma pré-mistura a uma razão de 40 por cento de polietileno clorado clorossulfonado para 60 por cento de MMA usando um moinho de rolos. A pré-mistura de polietileno clorado clorossulfonado MMA foi adicionada a um copo de misturação rápida seguida de metacrilato de
35 metila e metoxifenol (MEHQ^{MR}). O copolímero de metacrilato-butadieno-estireno foi então adicionado ao copo de misturação rápida e misturado três vezes

consecutivamente durante 1 minuto a uma velocidade de 1.800 rpm.

Parte B Endurecedor

Para os amido-boratos 1 a 8, a Parte B (lado endurecedor) compreendeu 633 partes de metacrilato de metila, 180 partes de poli(metacrilato de metila), 45 partes de copolímeros em bloco de estireno butadieno estireno colocados em uma lata de tinta de meio galão e rolados em um moinho de rolos da noite para o dia. Uma vez dissolvidos os polímeros como uma mistura homogênea, 85,8 partes foram colocadas em um recipiente plástico de 236 mL (8 onças) e duas partes de sílica pirogênica e duas partes de contas de vidro foram adicionadas e misturadas manualmente usando um depressor lingual. Finalmente, 10 partes de amido-borato foram adicionadas ao recipiente e misturados. Para os amido-boratos 6 e 8, 30 moles por cento de metóxi propil amina, com base nos moles de amido-borato presentes, foram adicionados ao lado endurecedor. Para os amido-boratos 9 a 14, a Parte B compreendeu 65 por cento de metacrilato de metila. 25 por cento de copolímero de metacrilato-butadieno-estireno, 0,25 por cento de IRGASTAB^{MR} FS301 FF que é uma mistura bis(sebo alquila hidrogenado)aminas oxidadas (IRGASTAB^{MR} FS042) e fosfato de tris(2,4-di-ter-butil fenol) marca comercial na Ciba Specialty Chemicals e 10 partes de um complexo de tri-n-butil borano e metoxipropil amina. Diversas formulações de Parte A foram preparadas usando os procedimentos descritos acima. As formulações estão descritas abaixo na tabela 1.

Adesivos conforme descritos acima foram testados para resistência ao cisalhamento em sobreposição de acordo com ASTM D3165-91 nos substratos listados abaixo em diversas vezes a partir da aplicação conforme listado abaixo. A área superficial coberta e em sobreposição era de 2,54 cm (1 polegada) por 1,27 cm (1/2 polegada) de comprimento. A espessura do ligamento de 0,76 mm (30 mils) foi mantida usando contas de vidro de 0,76 mm (30 mils). As amostras

foram estiradas em um Instron 5500 a uma taxa de 1,27 cm (0,5 polegada) por minuto até a falha e a tensão na falha foi registrada em libras por polegada quadrada. Os resultados estão compilados na tabela 1 abaixo. As superfícies dos substratos não foram pré-tratadas. As amostras foram curadas durante 3 dias à temperatura ambiente e testadas à temperatura ambiente (cerca de 23°C). O substrato de polipropileno era polipropileno carregado com vidro longo a 30 por cento comercialmente disponível da The Dow Chemical Company sob a designação DLGF 9310.00Z (carregado com 30 por cento de fibras de vidro longas). O substrato e-revestido é aço laminado a frio ACT, DE 6100 da ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan. Com relação ao modo de falha: Falha coesiva significa que a ruptura ocorreu no adesivo; e Falha adesiva significa que o adesivo se soltou do substrato. Falha de substrato significa que o adesivo do substrato se rompeu antes do ligamento falhar ou romper-se coesivamente; e SD significa delaminação do substrato, e significa que uma camada do substrato foi arrancada. As viscosidades de algumas das formulações foram testadas de acordo com o procedimento ASTM D2196, viscosímetro Brookfield, 20 rpm, e fuso número 7 a 25°C. Os resultados estão compilados na tabela.

Amido- borato	PP Carga de Ruptura N (lbf)	PP Ruptura Mpa (psi)	Modo de Falha	E-Rev. Carga de Ruptura N (lbf)	E-Rev. Ruptura Mpa (psi)	Modo de Falha
1	792 (178)		Adesiva			Coesiva
2	2242 (504)		Substrato			Coesiva
3	2209 (495)		Substrato			Coesiva
4	1819 (409)	5,63 (817)	Adesiva/SD	3140 (706,3)	9,74 (1413)	Coesiva
5	1370 (308)	4,24 (615)	Adesiva/SD	2304 (518)	7,14 (1036)	Coesiva
6	2478 (557)	7,68 (1114)	Substrato	3585 (806)	1,11 (1611)	Coesiva

7	2451 (551)	7,60 (1102)	Substrato	4559 (1025)	2049 (31,4)	Coesiva
8	1241 (279)	3084 (557)	Coesiva	1023 (230)	7,05 (459)	Coesiva Ñ/ curada
9	N/D	7,253 (1052)	Substrato	N/D	10,95 (1588)	Coesiva
10	N/D	5,38 (781)	Coesiva Pel. Fina	N/D	8,377 (1215)	Coesiva
11	N/D	5,54 (803)	Coesiva Pel. Fina	N/D	10,53 (1527)	Coesiva
12	N/D	3,45 (500)	Adesiva	N/D	11,80 (1712)	Coesiva
13	N/D	5,96 (864)	Substrato	N/D	11,20 (1625)	Coesiva
14	N/D	7,171 (1040)	Substrato	N/D	1373 (9,467)	Coesiva

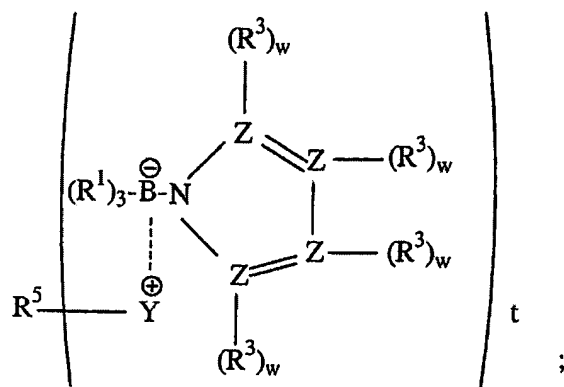
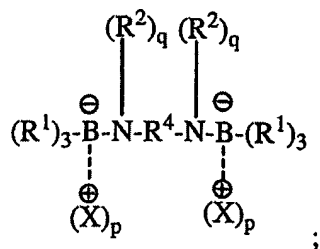
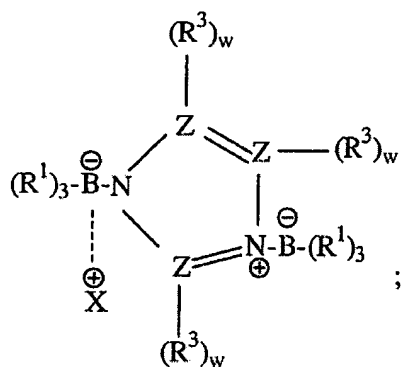
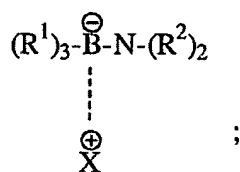
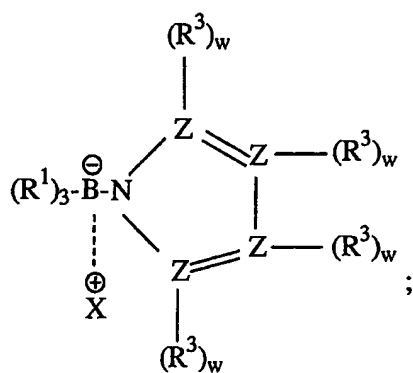
SD significa delaminação do substrato. PP significa que polipropileno é o substrato.

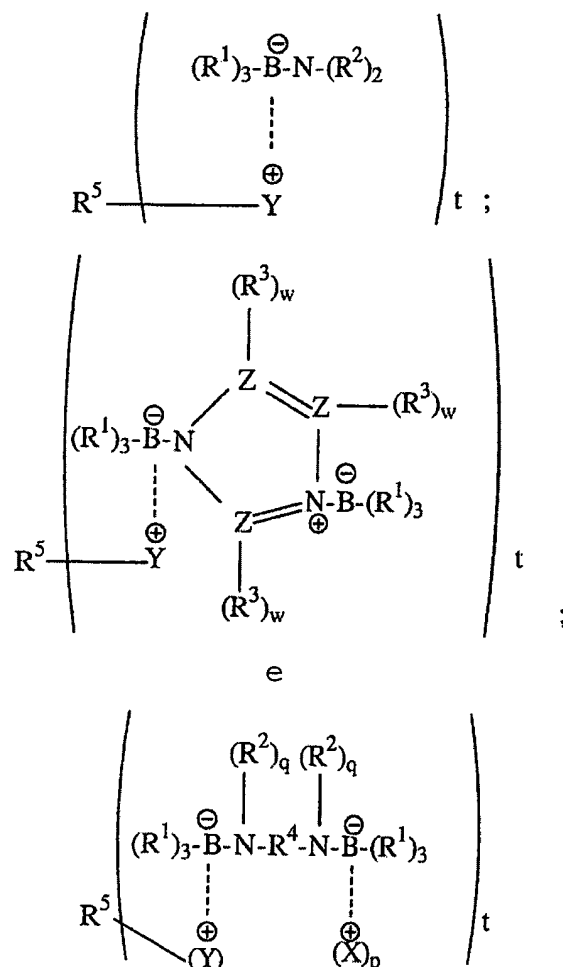
E-Rev significa que o substrato é um painel metálico e-revestido.

- 5 Os exemplos ilustram que os amido-boratos são capazes de curar adesivos acrílicos e se ligar a substratos de baixa energia.

REIVINDICAÇÕES

1. Composto de amido-borato, caracterizado pelo fato de compreender um ou mais ânions boro tetravalentes e um ou mais dentre:
- 5 i) um composto orgânico contendo um átomo de nitrogênio e um cátion ou
ii) um cátion amônio;
sendo que cada um do(s) um ou mais átomos de boro tetravalentes está ligado ao átomo de nitrogênio de um
10 cátion amônio ou um composto orgânico contendo um átomo de nitrogênio.
2. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender pelo menos um amido-borato que compreende um ânion boro tetravalente
15 onde o ânion boro está ligado ao átomo de nitrogênio de um composto orgânico que contenha um ou mais átomos de nitrogênio e um ou mais cátions com a ressalva de que o número de ânions borato e cátions seja igual.
3. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender um ou mais amido-
20 boratos contendo um ânion boro tetravalente ligado a um cátion amônio.
4. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de compreender dois ou mais amido
25 boratos cada qual compreendendo um ânion boro tetravalente sendo que pelo menos um dos ânions borato está ligado está ligado ao átomo de nitrogênio de um composto orgânico; e pelo menos um dos ânions borato está ligado ao nitrogênio de um cátion amônio; e um ou mais
30 cátions adicionais sendo que o número de cátions adicionais é o mesmo que o número de átomos de boro tetravalentes ligados ao átomo de nitrogênio dos compostos orgânicos contendo pelo menos um átomo de nitrogênio.
- 35 5. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de o amido-borato corresponder às fórmulas:





onde:

R^1 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila ou um grupo cicloalquila, ou dois ou mais de R^1 poderão se combinar para formar um anel cicloalifático;

R^2 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila, cicloalquila, arila, alcarila, ou aralquila opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou prótons;

R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila ou arila que poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos;

R^4 é independentemente em cada ocorrência uma parcela hidrocarbila divalente que poderá conter um ou mais heteroátomos;

R^5 é independentemente em cada ocorrência um grupo

hidrocarbila t-valente;

X é independentemente em cada ocorrência um cátion;

Y é independentemente em cada ocorrência $-N^{\oplus}-(R^2)_3$ ou $P^{\oplus}-(R^2)_3$;

5 Z é independentemente em cada ocorrência N, P, Si ou C;

p é independentemente em cada ocorrência 0 ou 1;

q é independentemente em cada ocorrência 1 ou 2;

com a ressalva de que a soma de p e q em cada par de boro e nitrogênio ligados seja 2 e a soma de p e q seja 1 ou
10 2; onde q for 2, o nitrogênio ao qual está ligado é quaternário e carrega uma carga positiva que contrabalança a carga negativa encontrada no boro do borato e um cátion não é necessário para neutralizar o borato;

15 t é independentemente em cada ocorrência 2 ou maior; e

w independentemente em cada ocorrência é 0 ou 1.

6. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de:

20 R^1 ser independentemente em cada ocorrência alquila C_{1-10} , cicloalquila C_{3-10} , ou dois ou mais de R^1 podem se combinar para formar um anel cicloalifático;

25 R^2 ser independentemente em cada ocorrência um grupo alquila C_{1-10} , cicloalquila C_{3-10} , arila C_{6-12} , alcarila C_{7-20} , ou aralquila C_{7-20} sendo que cada um de tais grupos poderás opcionalmente conter um ou mais heteroátomos de O ou S ou parcelas funcionais contendo O ou S;

30 R^3 ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila C_{1-10} , cicloalquila C_{3-20} , arila C_{6-20} , alcarila C_{7-20} , ou aralquila C_{7-20} opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou heteroátomos contendo parcelas funcionais;

R^5 ser independentemente em cada ocorrência um grupo alquilenos t-valente;

35 X ser independentemente em cada ocorrência um íon ônio ou de metal alcalino;

Y ser independentemente em cada ocorrência $-N^{\oplus}-(R^2)_3$;

Z ser independentemente em cada ocorrência N ou C; e

t ser 2 ou 3.

7. Composto, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de

R¹ ser independentemente em cada ocorrência alquila C₁₋₄;

5 R² ser independentemente em cada ocorrência alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;

ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;

10 R³ ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;

R⁴ ser independentemente em cada ocorrência alquileno C₂₋₂₀ ou alquileno C₃₋₂₀ contendo um ou mais átomos de oxigênio;

15 R⁵ ser independentemente em cada ocorrência uma parcela alquileno C₂₋₆ t-valente;

X ser independentemente em cada ocorrência um íon amônio, fosfônio ou de sódio ou lítio; e

t ser 2.

20 8. Composto, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de

R¹ ser independentemente em cada ocorrência alquila C₂₋₄;

R² ser independentemente em cada ocorrência metila, etila, propila, metoxi propila, etoxipropila ou propoxipropila;

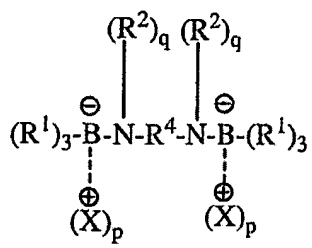
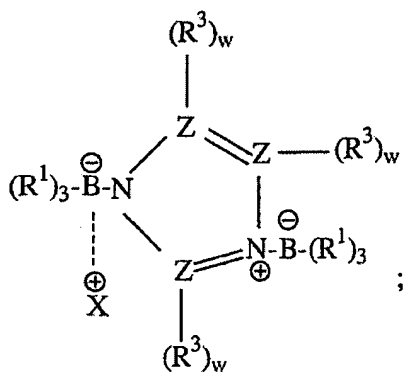
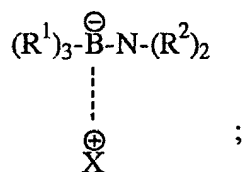
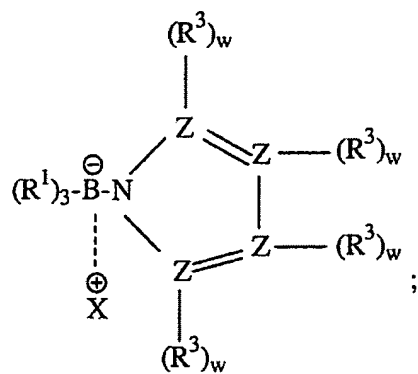
25 R³ ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, metila, etila ou propila;

R⁴ ser independentemente em cada ocorrência alquileno C₂₋₄;

R⁵ ser um grupo alquileno C₂₋₄ divalente; e

30 X ser tetratetil amônio, tetraetil fosfônio, sódio ou lítio.

9. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder a uma das fórmulas:



onde:

R^1 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila ou cicloalquila, ou dois ou mais de R^1 poderão se combinar para formar um anel cicloalifático;

5 R^2 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila, cicloalquila, arila, alcarila, ou aralquila opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo ou prótons;

10 R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila ou arila que poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo;

R^4 é independentemente em cada ocorrência uma parcela

hidrocarbila divalente que poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo;

X é independentemente em cada ocorrência um cátion;

5 Z é independentemente em cada ocorrência N, P, Si ou C;

p é independentemente em cada ocorrência 0 ou 1;

q é independentemente em cada ocorrência 1 ou 2;

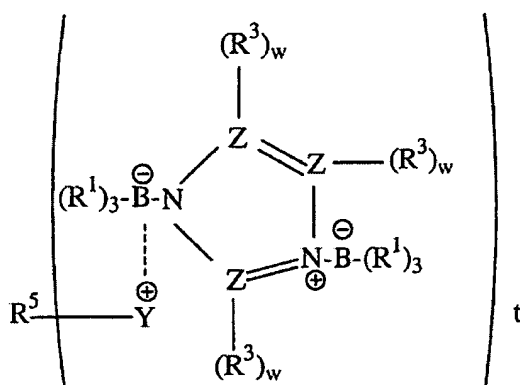
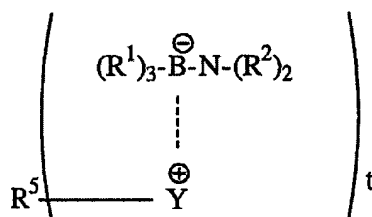
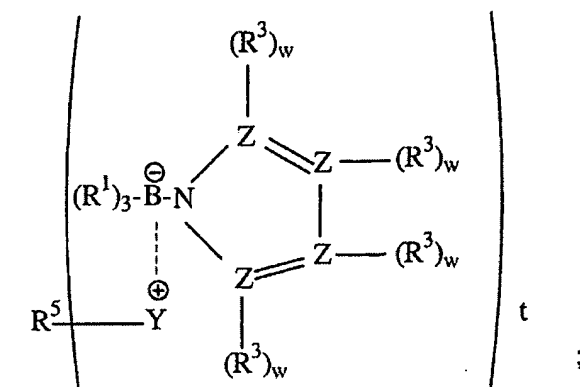
com a ressalva de que a soma de p e q em cada par de boro e nitrogênio ligados seja 2 e a soma dos p e q seja 1 ou

10 2, onde que for 2, o átomo de nitrogênio é o cátion contrabalançando o ânion borato; e

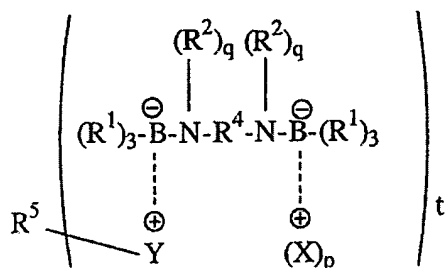
w independentemente em cada ocorrência é ou 0 ou 1.

10. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de corresponder a uma das

15 fórmulas:



e



onde:

- R^1 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila ou cicloalquila, ou dois ou mais de R^1 poderão se combinar para formar um anel cicloalifático;
- R^2 é independentemente em cada ocorrência um grupo alquila, cicloalquila, arila, alcarila, ou aralquila opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo ou prótons;
- R^3 é independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila ou um grupo arila que poderá opcionalmente conter um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo;
- R^4 é independentemente em cada ocorrência uma parcela hidrocarbila divalente que poderá conter um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo;
- R^5 é independentemente em cada ocorrência um grupo t-valente. R^5 é um grupo hidrocarbilenos t-valente opcionalmente contendo um ou mais heteroátomos ou parcelas funcionais contendo heteroátomo;
- X é independentemente em cada ocorrência um cátion;
- t é independentemente em cada ocorrência 2 ou maior;
- Y é independentemente em cada ocorrência $\text{-N}^{\oplus}\text{-(R}^2\text{)}_3$ ou $\text{P}^{\oplus}\text{-(R}^2\text{)}_3$;
- Z é independentemente em cada ocorrência N, P, Si ou C;
- p é independentemente em cada ocorrência 0 ou 1;
- q é independentemente em cada ocorrência 1 ou 2;
- com a ressalva de que a soma de p e q em cada par de boro e nitrogênio ligados seja 2; e
- w independentemente em cada ocorrência é 0 ou 1.
11. Composto, de acordo com a reivindicação 10,

caracterizado pelo fato de:

- R¹ ser independentemente em cada ocorrência alquila C₁₋₁₀, cicloalquila C₃₋₁₀, ou dois ou mais de R¹ podem se combinar para formar um anel cicloalifático;
- 5 R² ser independentemente em cada ocorrência um grupo alquila C₁₋₁₀, cicloalquila C₃₋₁₀, arila C₆₋₁₂, alcarila C₇₋₂₀, ou aralquila C₇₋₂₀ sendo que tais grupos poderão opcionalmente conter um ou mais heteroátomos de O ou S ou parcelas funcionais contendo O ou S;
- 10 R³ ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, um grupo alquila C₁₋₁₀, cicloalquila C₃₋₂₀, arila C₆₋₂₀, alcarila C₇₋₂₀, ou aralquila C₇₋₂₀ onde tais grupos poderão opcionalmente conter um ou mais heteroátomos ou heteroátomos contendo parcelas funcionais;
- 15 R⁵ ser independentemente em cada ocorrência um grupo alquilenos t-valente;
- X ser independentemente em cada ocorrência um íon ônio ou de metal alcalino;
- Y ser independentemente em cada ocorrência $-N^{\oplus}-(R^2)_3$;
- 20 Z ser independentemente em cada ocorrência N ou C; e t ser 2 ou 3.

12. Composto, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de

- R¹ ser independentemente em cada ocorrência alquila C₁₋₄;
- 25 R² ser independentemente em cada ocorrência alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;
- ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;
- R³ ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio,
- 30 alquila C₁₋₄ ou alcoxialquila C₁₋₁₀;
- R⁴ ser independentemente em cada ocorrência alquilenos C₂₋₂₀ ou alquilenos C₂₋₂₀ contendo um ou mais átomos de oxigênio;
- R⁵ ser independentemente em cada ocorrência uma parcela
- 35 alquilenos C₂₋₆ t-valente;
- X ser independentemente em cada ocorrência um íon amônio, fosfônio, sódio ou lítio; e

t ser 2.

13. Composto, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de:

R¹ ser independentemente em cada ocorrência alquila C₂₋₄;

5 R² ser independentemente em cada ocorrência metila, etila, propila, metoxipropila, etoxipropila ou propoxipropila;

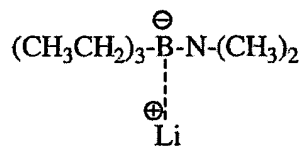
R³ ser independentemente em cada ocorrência hidrogênio, metila, etila ou propila;

10 R⁴ ser independentemente em cada ocorrência alquilenos C₂₋₄;

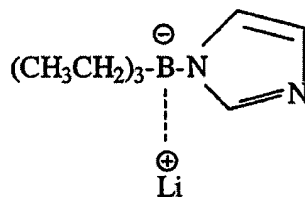
R⁵ ser um grupo alquilenos C₂₋₄ divalente; e

X ser tetratetil amônio, tetraetil fosfônio, tetrafenil fosfônio; sódio ou lítio.

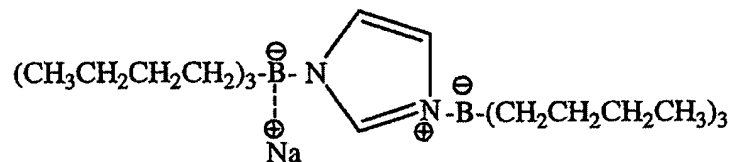
15 14. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



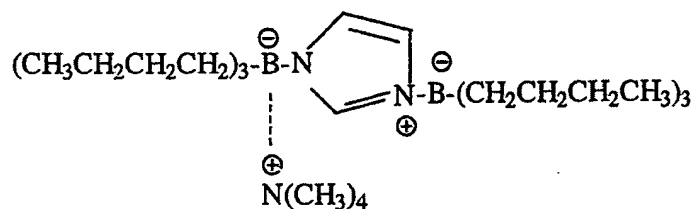
15. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



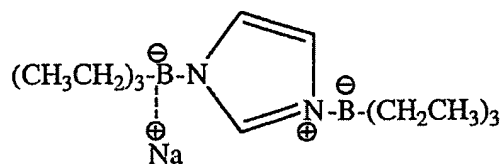
20 16. Composto, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



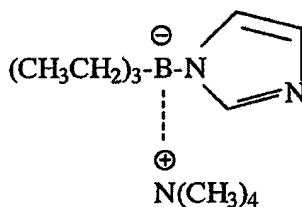
17. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



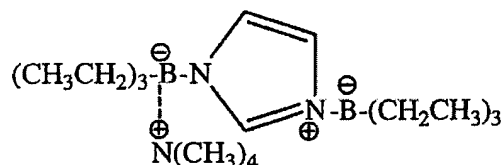
18. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



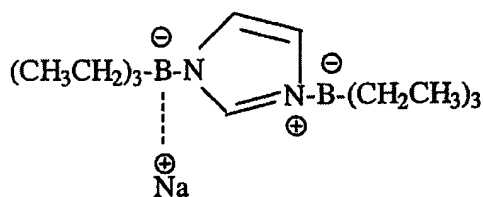
19. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



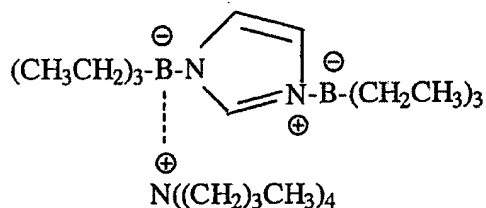
20. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



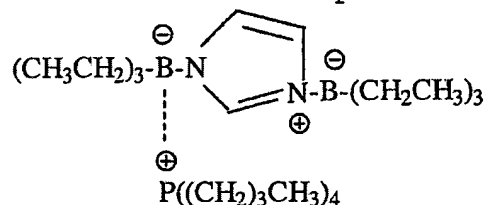
21. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



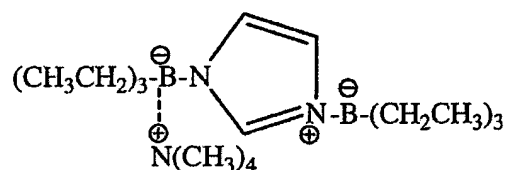
22. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



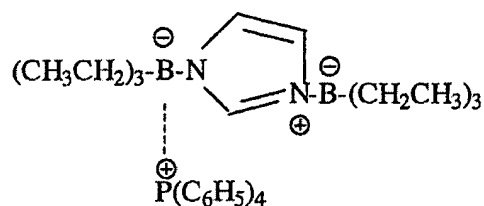
23. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



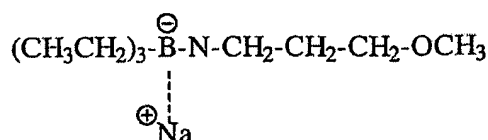
24. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



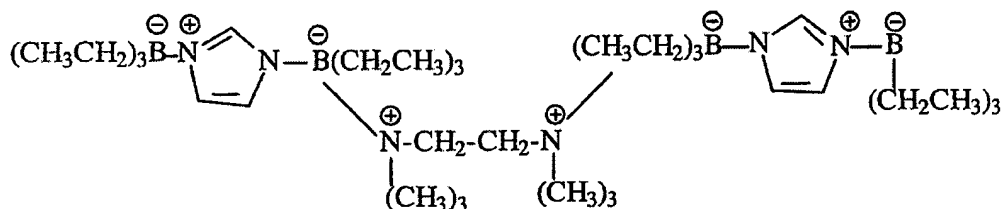
5 25. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



26. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



10 27. Composto, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de corresponder à fórmula:



RESUMO

"COMPOSTO DE AMIDO-BORATO".

Em uma concretização, a invenção é um sistema para iniciar polimerizações via radical livre compreendendo:

5 a) em uma parte, um ou mais compostos de amido-borato contendo uma ou mais parcelas amido-borato aniônicas compreendendo um organoborano onde o átomo de boro está ligado a um átomo de nitrogênio de amônia ou um composto orgânico contendo um ou mais átomos de nitrogênio, tal

10 como uma hidrocarbíl amina, uma hidrocarbíl poliamina, ou um heterociclo aromático contendo um ou mais átomos de nitrogênio e um contra íon catiônico e b) em uma segunda parte, um composto de liberação que reaja com o(s) átomo(s) de nitrogênio ligado(s) ao átomo de boro por

15 contato com o amido-borato para formar um radical organoborano. Em uma outra concretização, a invenção é uma composição polimerizável de duas partes compreendendo em uma parte um ou mais compostos de amido-borato e na segunda parte um composto de liberação que reaja com os

20 átomos de nitrogênio ligados ao átomo de boro por contato com o amido-borato para formar um radical organoborano e um ou mais compostos capazes de polimerização via radical livre. A primeira parte poderá adicionalmente compreender um ou mais compostos capazes de polimerização via radical

25 livre. Isto facilita formular composições que tenham razões volumétricas das duas partes comercialmente desejáveis.