



(51) МПК  
*C08F 4/44* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01)  
*C09J 133/06* (2006.01)  
*C09D 133/06* (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,  
 ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21), (22) Заявка: 2006126672/04, 21.12.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
 21.12.2004

(30) Конвенционный приоритет:  
 22.12.2003 US 60/532,066

(43) Дата публикации заявки: 27.01.2008

(45) Опубликовано: 20.08.2009 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о  
 поиске: US 5684102 A, 04.11.1997. US 2002033227  
 A1, 21.03.2002. RU 2171000 C2, 20.07.2001.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную  
 фазу: 24.07.2006

(86) Заявка РСТ:  
 US 2004/042939 (21.12.2004)

(87) Публикация РСТ:  
 WO 2005/063480 (14.07.2005)

Адрес для переписки:  
 129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,  
 ООО "Юридическая фирма Городиский и  
 Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

**ДЖАЛАНЕЛЛА Гэри Л. (US),  
 ДЖОНСОН Дин А. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)**

**(54) ПОЛИМЕРИЗУЕМЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ УСКОРИТЕЛЬ И В КАЧЕСТВЕ  
 ИНИЦИАТОРА - КОМПЛЕКС ОРГАНОБОРАНА И АМИНА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к содержащим ускоритель полимеризуемым композициям, содержащим соединения, включающие фрагменты, способные к свободно-радикальной полимеризации, борорганическим соединениям, способным образовывать свободные радикалы, способные инициировать свободно-радикальную полимеризацию, и клеям на основе таких композиций. Двухкомпонентная полимеризуемая композиция содержит в одном компоненте борорганическое соединение, способное образовывать свободные радикалы,

и во втором компоненте одно или несколько соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, по меньшей мере, одно из которых выбрано из акрилатов и метакрилатов, и ускоритель отверждения, включающий а) по меньшей мере, одно соединение, включающее хиноновую структуру, или б) по меньшей мере, одно соединение, включающее, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо и имеющее в ароматическом кольце один или несколько заместителей, выбираемых из гидроксила, группы простого эфира и гидроксила и группы простого эфира одновременно, и соединение,

содержащее пероксидный фрагмент. Изобретение также относится к способу полимеризации указанной композиции и к способу склеивания двух или более субстратов с ее помощью. Клеевые композиции

настоящего состава обеспечивают получение превосходной адгезии к субстратам, характеризующимся низкой поверхностной энергией, таким как пластики. 3 н. и 7 з.п. ф-лы, 2 табл.

R U 2 3 6 4 6 0 5 C 2

R U 2 3 6 4 6 0 5 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,  
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.  
*C08F 4/44* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01)  
*C09J 133/06* (2006.01)  
*C09D 133/06* (2006.01)

**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: **2006126672/04**, 21.12.2004

(24) Effective date for property rights:  
**21.12.2004**

(30) Priority:  
**22.12.2003 US 60/532,066**

(43) Application published: **27.01.2008**

(45) Date of publication: **20.08.2009 Bull. 23**

(85) Commencement of national phase: **24.07.2006**

(86) PCT application:  
**US 2004/042939 (21.12.2004)**

(87) PCT publication:  
**WO 2005/063480 (14.07.2005)**

Mail address:  
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3, OOO  
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",  
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):  
**DZhALANELLA Gehri L. (US),  
DZhONSON Din A. (US)**

(73) Proprietor(s):  
**DAU GLOBAL TEKNOLODZHIZ INK. (US)**

**(54) POLYMERISED COMPOSITIONS CONTAINING ACCELERATOR AND ORGANOBORANE AND AMINE COMPLEX AS INITIATOR**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to accelerator-containing polymerised compositions, containing compounds, which include fragments able to participate in free-radical polymerisation, boron-organic compounds able to form free radicals, able to initiate free-radical polymerisation, and to glues based on said compositions. Two-component polymerised composition contains in one component boron-organic compound able to form free radicals, and in the second component one or several compounds able to be subjected to free-radical polymerisation, at least, one of which is selected from acrylates and methacrylates, and accelerator of

hardening, which includes a) at least, one compound including quinone structure or b) at least, one compound including, at least, one aromatic ring and having in aromatic ring one or several substituents, selected from hydroxyl, group of ether and hydroxyl and group of ether simultaneously, and compound containing peroxide fragment. Invention also relates to method of said composition polymerisation and to method of gluing two or more substrates by means of it.

EFFECT: glue compositions of claimed content ensure obtaining perfect adhesion to substrates, characterised by low surface energy, such as plastics.

10 cl, 2 tbl, 8 ex

Данное изобретение относится к содержащим ускоритель полимеризуемым композициям, содержащим соединения, включающие фрагменты, способные к свободно-радикальной полимеризации, борорганическим соединениям, способным образовывать свободные радикалы, способные инициировать свободно-радикальную полимеризацию, и клеям на основе таких композиций. В еще одном варианте реализации изобретение относится к способу полимеризации соединений, содержащих фрагменты, способные к свободно-радикальной полимеризации, и способам склеивания субстратов при использовании таких композиций.

Олефины, характеризующиеся низкой поверхностной энергией, такие как полиэтилен, полипропилен и политетрафторэтилен, отличаются наличием широкой палитры привлекательных свойств в широком ассортименте сфер применения, таких как использование при изготовлении игрушек, деталей автомобилей, мебели и тому подобного. Вследствие наличия у материалов данных пластиков низкой поверхностной энергии очень трудно отыскать клеевые композиции, которые бы демонстрировали сцепление с данными материалами. Коммерчески доступные клеи, которые используют для данных пластиков, требуют проведения продолжительной или масштабной предварительной обработки поверхности перед тем, как между клеем и поверхностью появится сцепление. Варианты такой предварительной обработки включают обработку в коронном разряде, обработку в пламени, нанесение грунтовок и тому подобное. Требование проведения масштабной предварительной обработки поверхности в результате приводит к установлению значительных ограничений для разработчиков компонентов автомобилей, игрушек, мебели и тому подобного.

В серии патентов, выданных авторам Skoultchi, - патенты США с номерами 5106928; 5143884; 5286821; 5310835 и 5376746 (все включаются в настоящий документ в качестве ссылок) - и Zharov, et al. - патенты США с номерами 5539070; 5690780; и 5691065 (все включаются в настоящий документ в качестве ссылок) - описываются полимеризуемые акриловые композиции, которые являются в особенности подходящими для использования в качестве клеев, где для инициирования отверждения используют комплексы борорганического соединения и амина. Сообщается, что данные комплексы являются подходящими для инициирования полимеризации клея, который демонстрирует сцепление с субстратами, характеризующимися низкой поверхностной энергией. Автор Rocius в серии патентов - US 5616796; US 5621143; US 5681910; US 5686544; патент США 5718977; и патент США 5795657 (все включаются в настоящий документ в качестве ссылки) - описывает комплексы амина и борорганического соединения при использовании для образования комплекса с борорганическим соединением широкого ассортимента аминов, таких как полиоксиалкиленполиамины и полиамины, которые представляют собой продукт реакции между первичными диаминами и соединением, имеющим, по меньшей мере, две группы, которые вступают в реакцию с первичным амином.

В серии патентов Sonnenschein et al. - патенты США с номерами 6806330; 6730759; 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145 - описываются комплексы амина и борорганического соединения, где борорганическое соединение представляет собой триалкилборан, а амин выбирают из группы аминов, включающих амидиновый структурирующий компонент; алифатических гетероциклов, содержащих, по меньшей мере, один атом азота в гетероциклическом кольце; алициклического соединения, имеющего связанный с кольцом заместитель, имеющий аминовый фрагмент; первичных аминов, которые, кроме того, имеют одну или несколько акцепторных групп с водородной связью, где между первичным амином и акцепторной группой с

водородной связью имеется, по меньшей мере, два атома углерода, предпочтительно, по меньшей мере, три атома углерода; и сопряженных иминов. В данных патентных заявках описываются полимеризуемые композиции, содержащие комплексы амина и борорганического соединения, один или несколько мономеров, олигомеров или полимеров, содержащих ненасыщенность олефинового типа, которые способны подвергаться полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации, и полимеризуемые композиции можно использовать в качестве композиций клеев, герметиков, покрытий или типографских красок.

В некоторых ссылках, обсуждавшихся выше, описывается использование фенольных соединений, таких как гидрохиноны, для стабилизации композиций в отношении протекания нежелательной полимеризации. Смотрите выданный автору Росиус патент США 5684102, столбец 18, строки 45-53; выданный автору Росиус патент США 5861910, столбец 13, строки от 17 до 24. В выданном автору Jenpes патенте США 3236823 описывается использование гидрохинонов, фенатазина или трет-бутил-пирокатехина в качестве стабилизаторов в акрилатных системах, использующих в качестве инициатора алкилборан. Многие из описанных композиций полимеризуются медленнее, чем это требуется для использования в промышленных способах. Это в результате приводит к созданию способов, которые демонстрируют низкую производительность.

Поэтому существует потребность в клеевых системах, которые способны демонстрировать сцепление с субстратами, характеризующимися низкой поверхностной энергией, и системах инициаторов, которые облегчают такое склеивание. То что требуется помимо этого, представляет собой полимерные композиции и клеевые системы, которые являются термически стабильными при температурах окружающей среды или вблизи них, и которые будут подвергаться полимеризации тогда, когда пользователю это будет желательно. Кроме того, существует потребность в клеевых композициях, которые были бы способны демонстрировать сцепление с субстратами, характеризующимися низкой поверхностной энергией, и склеивать субстраты, характеризующиеся низкой поверхностной энергией, с другими субстратами без необходимости прибегать к проведению масштабной или дорогостоящей предварительной обработки. Кроме того, требуются композиции, которые можно использовать в существующем коммерческом оборудовании при соотношениях компонентов в смеси 4:1 или менее. Желательными также являются и композиции, которые демонстрируют стабильность, прочность и адгезию при повышенных температурах. Кроме того, существует потребность в композициях, которые бы быстро отверждались, поскольку во многих промышленных способах требуются короткие времена циклов.

#### **Краткое изложение изобретения**

Изобретение представляет собой двухкомпонентную полимеризуемую композицию, содержащую в одном компоненте комплекс борорганического соединения, способного образовывать свободные радикалы, и амина, и во втором компоненте одно или несколько соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, и ускоритель отверждения, включающий а) по меньшей мере, одно соединение, включающее хиноновую структуру, или б) по меньшей мере, одно соединение, включающее, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо и имеющее в ароматическом кольце один или несколько, предпочтительно два, заместителя, выбираемого из гидроксила, группы простого эфира и гидроксила и группы простого эфира одновременно, если присутствуют два заместителя, то тогда они располагаются

в положениях либо орто, либо пара друг по отношению к другу, и соединение, содержащее пероксид. Второй компонент, кроме того, может содержать агент, способный приводить к образованию из борорганического соединения свободных радикалов, при введении двух компонентов в контакт друг с другом. Первый компонент, кроме того, может содержать одно или несколько соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации. Это облегчает получать композиции, которые характеризуются коммерчески желательными объемными соотношениями двух компонентов. Клеевые композиции настоящего состава, обеспечивают получение превосходной адгезии к субстратам, характеризующимся низкой поверхностной энергией, таким как пластики.

Изобретение также относится к способу полимеризации, включающему введение компонентов полимеризуемой композиции в контакт друг с другом в таких условиях, при которых полимеризуемые соединения подвергаются полимеризации. В одном варианте реализации введение в контакт происходит при температуре окружающей среды или вблизи нее. В еще одном варианте реализации способ дополнительно включает стадию нагревания заполимеризованной композиции до повышенной температуры в таких условиях, при которых борорганическое соединение образует свободные радикалы.

А в еще одном варианте реализации изобретение относится к способу склеивания друг с другом двух или более субстратов, который включает введение в контакт друг с другом компонентов полимеризуемой композиции в таких условиях, при которых происходит инициирование полимеризации; введение полимеризуемой композиции в контакт с двумя или более субстратами; расположение двух или более субстратов таким образом, чтобы полимеризуемая композиция располагалась бы в промежутке между двумя или более субстратами; и создание условий для полимеризации полимеризуемой композиции и склеивания двух или более субстратов друг с другом. И в еще одном варианте реализации изобретение относится к способу нанесения на субстрат покрытия, который включает введение композиции, соответствующей изобретению, в контакт с одной или несколькими поверхностями субстрата и инициирование полимеризации композиции, соответствующей изобретению. В еще одном варианте реализации изобретение представляет собой ламинат, включающий два субстрата, имеющие расположенную в промежутке между субстратами и демонстрирующую сцепление с каждым субстратом композицию, соответствующую изобретению.

Полимеризуемые композиции изобретения являются стабильными при температуре окружающей среды или вблизи нее, и они могут отверждаться «по требованию» в результате введения двух компонентов композиции в контакт друг с другом или в альтернативном варианте в результате введения двух компонентов композиции в контакт друг с другом, а после этого нагревания композиций до температуры, превышающей ту, при которой борорганическое соединение образует частицу, генерирующую свободные радикалы. Кроме того, полимеризуемые композиции изобретения могут позволить получить хорошие клеевые соединения с субстратами, характеризующимися низкой поверхностной энергией, без необходимости прибегать к использованию грунтовок или проведению обработки поверхности. Полимеризуемые композиции изобретения можно составлять подходящими для дозирования в коммерческом оборудовании при объемных соотношениях двух компонентов 4:1 или менее. Полимеризуемые композиции демонстрируют превосходные когезионную и адгезионную прочность при повышенных температурах и, таким образом,

обнаруживают превосходную стабильность при высоких температурах.

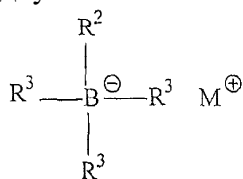
Полимеризуемые композиции изобретения демонстрируют быстрое отверждение, а предпочтительно характеризуются пределом прочности при сдвиге для соединения  
5 внахлестку, равным 50 фунт/дюйм<sup>2</sup> или более, по истечении 1 часа после нанесения при измерении в соответствии с документом ASTM 03165-91. Вместе с обсуждавшимся быстрым отверждением полимеризуемые композиции предпочтительно демонстрируют превосходную адгезию к субстратам.

#### Подробное описание изобретения

10 Инициатором полимеризации является соединение, содержащее борорганический фрагмент, которое способно образовывать трехвалентное борорганическое соединение. В предпочтительном варианте реализации соединение, генерирующее свободные радикалы, представляет собой соединение, генерирующее свободные  
15 радикалы, в виде трехвалентного борорганического соединения. Предпочтительные борсодержащие соединения являются четырехвалентными в том смысле, что они включают четыре связи с бором, из которых, по меньшей мере, три являются ковалентными, а одна может являться ковалентной или представлять собой форму

20 электронная ассоциация с комплексообразователем. Соединение, генерирующее свободные радикалы, такое как соединение трехвалентного бора, образуется тогда, когда борсодержащее соединение вводят в контакт с другим веществом, называемым в настоящем документе агентом, разрушающим комплекс, или инициатором. Соединение, генерирующее свободные радикалы, генерирует свободные радикалы в  
25 результате прохождения реакции с кислородом окружающей среды. В варианте реализации, в котором борсодержащее соединение является четырехвалентным, такое введение в контакт приводит к отщеплению одного из лигандов, связанных или образующих комплекс с атомом бора, что превращает соединение в трехвалентный боран. Соединение, генерирующее свободные радикалы, представляет собой  
30 соединение, которое в условиях проведения полимеризации включает или генерирует свободные радикалы. Агентом, разрушающим комплекс, или инициатором может быть любое соединение, которое вступает в реакцию с комплексообразователем или которое отщепляет катион от борсодержащего соединения. Предпочтительно борсодержащее соединение представляет собой органоборат или комплекс  
35 борорганического соединения и амина.

Органоборат представляет собой соль, образуемую положительно заряженным катионом и анионным четырехвалентным бором. Возможно использование любого органобората, который можно превращать в борорганическое соединение в  
40 результате введения в контакт с агентом, разрушающим комплекс, или инициатором. Один класс предпочтительных органоборатов (также известных под наименованием солей четвертичного бора) описывается в работах Kneafsey et al., US 2003/0226472 и Kneafsey et al., US 2004/0068067, из которых обе включаются в настоящий документ в качестве ссылки. Предпочтительные органобораты, охарактеризованные в данных  
45 двух патентных заявках США, описываются следующей далее формулой



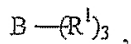
50 где R<sup>2</sup> представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкил;

R<sup>3</sup> независимо в каждом случае представляет собой C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> алкил, C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub>



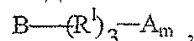


описывается формулой



где B представляет собой бор; а R<sup>1</sup> отдельно в каждом случае представляет собой C<sub>1-10</sub> алкил, C<sub>3-10</sub> циклоалкил, или два или более R<sup>1</sup> могут объединяться с образованием циклоалифатического кольца. Предпочтительно R<sup>1</sup> представляет собой C<sub>1-4</sub> алкил, еще более предпочтительно C<sub>2-4</sub> алкил, а наиболее предпочтительно C<sub>3-4</sub> алкил. В число предпочтительных борорганических соединений входят триэтилборан, триизопропилборан и три-н-бутилборан.

В варианте реализации, в котором борорганическое соединение представляет собой комплекс борорганического соединения и амина, борорганическое соединение представляет собой трехвалентное борорганическое соединение, а амин может быть любым амином, который обратимо образует комплекс с борорганическим соединением. Такие комплексы описываются формулой



где R<sup>1</sup> описывается в настоящем документе выше, а Am представляет собой амин.

Аминами, используемыми для образования комплекса с борорганическим соединением, могут быть любой амин или смесь аминов, которые образуют комплекс с борорганическим соединением, и комплексы с которыми можно разрушить при воздействии агента, разрушающего комплекс. Желательность использования конкретного амина в комплексе амина/борорганического соединения можно рассчитать исходя из разницы энергии между комплексом кислоты-основания Льюиса и суммой энергий изолированных кислоты (борорганическое соединение) и основания (амин) Льюиса, известной под наименованием энергии связи. Чем более отрицательной будет энергия связи, тем более стабильным будет комплекс.

Энергия связи = - (Энергия комплекса - (Энергия кислоты Льюиса + Энергия основания Льюиса))

Такие энергии связи можно рассчитать при использовании теоретических методов *ab initio*, таких как метод Хартри-Фока при базисе 3-21G. Данные расчетные методы коммерчески доступны при использовании коммерческого программного и аппаратного обеспечения, такого как программы SPARTAN и Gaussian 98 совместно с рабочей станцией Silicon Graphics. Предпочтительными являются амины, характеризующиеся энергиями связи амин/борорганическое соединение, равными 10 килокалориям на моль или более, более предпочтительными являются амины, характеризующиеся энергией связи, равной 15 килокалориям на моль или более, а еще более предпочтительными и наиболее предпочтительными являются амины, характеризующиеся наличием связи, соответствующей 20 килокалориям на моль или более. В том варианте реализации, в котором инициирование полимеризации композиций изобретения проводят при использовании агента, разрушающего комплекс, энергия связи между амином и борорганическим соединением предпочтительно равна приблизительно 50 ккал/моль или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 30 ккал/моль или менее. В том варианте реализации, в котором инициирование полимеризации композиций изобретения проводят при использовании нагревания, энергия связи амина предпочтительно равна приблизительно 100 ккал/моль или менее, более предпочтительно приблизительно 80 ккал/моль или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 50 ккал/моль или менее.

Предпочтительные амины включают первичные или вторичные амины или

полиамины, имеющие первичные или вторичные аминогруппы, или аммиак, как это описывается в выданном автору Zharov патенте США 5539070, в столбце 5, строках от 41 до 53, включенном в настоящий документ для справки, выданном автору Skoultchi патенте США 5106928, в столбце 2, строках от 29 до 58, включенном в настоящий документ в качестве ссылки, и выданном автору Pocius патенте США 5686544, во фрагменте от столбца 7, строки 29 до столбца 10, строки 36, включенном в настоящий документ в качестве ссылки; этаноламин, вторичные диалкилдиамины или полиоксиалкиленполиамины; и имеющие концевые аминогруппы продукты реакции между диаминами и соединениями, имеющими две или более группы, обладающие реакционной способностью по отношению к аминам, описанные в выданном автору Deviny патенте США 5883208, во фрагменте от столбца 7, строки 30 до столбца 8, строки 56, включенном в настоящий документ в качестве ссылки. Что касается продуктов реакции, описанных у автора Deviny, то предпочтительные первичные диамины включают первичные алкилдиамины, первичные арилдиамины, первичные алкиларилдиамины и полиоксиалкилендиамины; а соединения, обладающие реакционной способностью по отношению к аминам, включают соединения, которые содержат два или более фрагмента карбоновых кислот, сложных эфиров карбоновых кислот, галогенангидридов карбоновых кислот, альдегидов, эпоксидов, спиртов и акрилатных групп. Предпочтительные амины, описанные у автора Deviny, включают n-октиламин, 1,6-диаминогексан (1,6-гександиамин), диэтиламин, дибутиламин, диэтилентриамин, дипропилендиамин, 1,3-пропилендиамин (1,3-пропандиамин), 1,2-пропилендиамин, 1,2-этандиамин, 1,5-пентандиамин, 1,12-додекандиамин, 2-метил-1,5-пентандиамин, 3-метил-1,5-пентандиамин, триэтилентетраамин, диэтилентриамин. Предпочтительные полиоксиалкиленполиамины включают полиэтиленоксиддиамины, полипропиленоксиддиамины, триэтиленгликольпропилендиамин, политетраметиленоксиддиамин и сополимеры полиэтиленоксид-полипропиленоксиддиамины.

В одном предпочтительном варианте реализации амин включает соединение, имеющее группы первичного амина и одну или несколько акцепторных групп с водородной связью, где между группами первичного амина и акцепторными группами водородных связей имеется, по меньшей мере, два, предпочтительно, по меньшей мере, приблизительно три атома углерода. Предпочтительно между группами первичного амина и акцепторными группами водородных связей располагается алкиленовый фрагмент. Акцепторная группа водородной связи в настоящем документе обозначает функциональную группу, которая вследствие наличия либо меж-, либо внутримолекулярного взаимодействия с атомом водорода амина, образующего комплекс с бораном, обеспечивает увеличение электронной плотности на атоме азота аминогруппы, образующей комплекс с бораном. Предпочтительные акцепторные группы водородных связей включают первичные амины, вторичные амины, третичные амины, простые эфиры, галоген, простые полиэфиры, простые тиоэфиры и полиамины. Предпочтительные соединения, имеющие группы первичного амина и одну или несколько акцепторных групп с водородной связью, описываются в соответствующих фрагментах, выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (во фрагменте от столбца 4, строки 60 до столбца 5, строки 67); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ в качестве ссылки.

В еще одном варианте реализации амин представляет собой алифатический

гетероцикл, содержащий, по меньшей мере, один атом азота в гетероцикле.

Гетероциклическое соединение также может содержать одного или нескольких представителей, выбираемых из атомов азота, кислорода, серы или двойных связей. В дополнение к этому гетероцикл может включать несколько колец, где, по меньшей мере, одно из колец содержит в кольце атом азота. Предпочтительные алифатические гетероциклические амины описываются в соответствующих фрагментах, выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (в столбце 6, строках от 1 до 45); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ в качестве ссылки.

А в еще одном варианте реализации амином, который образует комплекс с борорганическим соединением, является амидин. Возможно использование любого соединения, включающего амидиновую структуру, где амидин характеризуется достаточной энергией связи с борорганическим соединением, описанной в настоящем документе ранее. Предпочтительные амидиновые соединения описываются в соответствующих фрагментах, выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (во фрагменте от столбца 6, строки 4 до столбца 7, строки 21); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ для справки.

И в еще одном варианте реализации амином, который образует комплекс с борорганическим соединением, является сопряженный имин. Возможно использование любого соединения, включающего структуру сопряженного имина, где имин характеризуется достаточной энергией связи с борорганическим соединением, описанной в настоящем документе ранее. Сопряженный имин может являться прямо- или разветвленно-цепным имином или циклическим имином. Предпочтительные иминовые соединения описываются в соответствующих фрагментах выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (во фрагменте от столбца 7, строки 22 до столбца 8, строки 24); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ в качестве ссылки.

В еще одном варианте реализации амин может являться алициклическим соединением, имеющим связанного с алициклическим кольцом заместителя, содержащего аминовый фрагмент. Аминосодержащее алициклическое соединение может иметь второго заместителя, который содержит одного или нескольких представителей, выбираемых из атомов азота, кислорода, серы или двойной связи. Алициклическое кольцо может включать одну или две двойные связи. Алициклическое соединение может включать одно- или многокольцевую структуру. Предпочтительно амин в первом заместителе является первичным или вторичным. Предпочтительно алициклическое кольцо является 5- или 6-членным кольцом. Предпочтительно функциональными группами во втором заместителе являются амины, простые эфиры, простые тиоэфиры или галогены. Предпочтительное алициклическое соединение, имеющее одного или нескольких аминосодержащих заместителей, описывается в соответствующих фрагментах выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (в столбце 8, от строки 25 до строки 59); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ в качестве ссылки.

В еще одном предпочтительном варианте реализации амин дополнительно содержит силоксан, который является аminosилоксаном. Возможно использование любого соединения, содержащего как аминовые, так и силоксановые элементарные звенья, где амин характеризуется достаточной энергией связи с борорганическим соединением, описанной в настоящем документе ранее. Предпочтительные амины, содержащие силоксановые фрагменты, дополнительно описываются в патенте

США 6777512, озаглавленном AMINE ORGANOBORANE COMPLEX INITIATED POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING SILOXANE POLYMERIZABLE COMPONENTS (во фрагменте от столбца 10, строки 14 до столбца 11, строки 29), включенном в настоящий документ в качестве ссылки.

5 В варианте реализации, в котором борорганическим соединением является комплекс борорганического соединения и амина, эквивалентное соотношение между аминовым соединением (соединениями) и борановым производным в комплексе имеет относительно большое значение. Избыток амина является предпочтительным с точки зрения улучшения стабильности комплекса, и в варианте реализации, в котором агентом, разрушающим комплекс, является изоцианат-функциональное соединение, с точки зрения вступления в реакцию с изоцианат-функциональным соединением, что, таким образом, в результате приводит к получению конечного продукта в присутствии полимочевины. Присутствие полимочевины улучшает

10  
15 высокотемпературные свойства композиции.

Соединения, способные подвергаться свободно-радикальной полимеризации, которые можно использовать в полимеризуемых композициях изобретения, включают любые мономеры, олигомеры, полимеры или их смеси, которые содержат ненасыщенность олефинового типа, которая может подвергаться полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации. Такие соединения хорошо известны специалистам в соответствующей области. В выданном автору Mottus патенте США 3275611 предлагается описание таких соединений во фрагменте от столбца 2, строки 46 до столбца 4, строки 16, что включается в настоящий документ в качестве

20  
25 ссылки. Предпочтительные классы соединений, содержащих ненасыщенность олефинового типа, описываются в соответствующих фрагментах выданных авторам Sonnenschein et al. патентов США с номерами 6730759 (в столбце 9, от строки 7 до строки 54); 6706831; 6713578; 6713579 и 6710145, включенных в настоящий документ в качестве ссылки.

30

Примеры предпочтительных акрилатов и метакрилатов описываются в выданном автору Skoultchi патенте США 5286821, во фрагменте от столбца 3, строки 50 до столбца 6, строки 12, включенном в настоящий документ в качестве ссылки, и в выданном автору Roscius патенте США 5681910, во фрагменте от столбца 9, строки 28 до столбца 12, строки 25, включенном в настоящий документ в качестве ссылки. Также подходящими для использования в данных композициях являются акрилатные сшивающие молекулы, в том числе этиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиакрилат, триэтиленгликольдиметакрилат, диэтиленгликольбисметакрилоксикарбонат, полиэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, диглицериндиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, пентаэритриттриакрилат, триметилпропантриметакрилат, изоборнилметакрилат и тетрагидрофурфурилметакрилат.

35  
40  
45

В варианте реализации, в котором композицию используют в качестве клея, в качестве соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, предпочтительно использование соединений на акрилатной и/или метакрилатной основе. Наиболее предпочтительные акрилатные и метакрилатные соединения включают метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат и циклогексилметилметакрилат. Предпочтительные количества соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, предпочтительно составляют приблизительно 10 массовых процентов или более при расчете на общую массу

50

состава, более предпочтительно приблизительно 20 массовых процентов или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 30 массовых процентов или более.

Предпочтительные количества соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, составляют предпочтительно  
5 приблизительно 90 массовых процентов или менее при расчете на общую массу состава, более предпочтительно приблизительно 85 массовых процентов или менее, а наиболее предпочтительно 80 массовых процентов или менее.

Композиции изобретения включают двухкомпонентные полимеризуемые  
10 композиции, содержащие в одном компоненте борорганическое соединение и одно или несколько соединений, содержащих один или несколько гетероциклических фрагментов с раскрывающимися циклами, а во втором компоненте - соединения, способные подвергаться полимеризации по механизму свободно-радикальной  
15 полимеризации, катализатор, способный вызывать полимеризацию соединений, содержащих гетероциклические фрагменты с раскрывающимися циклами, ускоритель отверждения изобретения и необязательно компонент, который будет стимулировать образование из борорганического соединения частицы, генерирующей свободные  
20 радикалы. В одном варианте реализации изобретения представляет собой двухфазную систему, включающую первую фазу, содержащую один или несколько полимеров, полученных из соединений, которые полимеризуются по механизму свободно-радикальной полимеризации, и вторую фазу, содержащую полимеризованные или частично полимеризованные соединения, полученные из  
25 одного или нескольких соединений, содержащих гетероциклические фрагменты с раскрывающимися циклами. В одном варианте реализации полимер, полученный из соединений, содержащих гетероциклические фрагменты с раскрывающимися циклами, является несмешиваемым с полимером, полученным по механизму свободно-радикальной полимеризации, и, таким образом, получающаяся в результате  
30 полимеризованная композиция будет включать, по меньшей мере, две области, каждая из которых будет обогащена одним из двух полученных полимеров. В одном варианте реализации двухкомпонентные композиции изобретения включают полимеризованную область, содержащую полимеризованное соединение, способное подвергаться свободно-радикальной полимеризации, и вторую область, содержащую  
35 неполимеризованные или частично полимеризованные соединения, содержащие гетероциклические фрагменты с раскрывающимися циклами. Две области могут быть смешиваемыми, частично смешиваемыми или несмешиваемыми. В предпочтительном варианте реализации полимеризованная композиция включает две фазы - одну на  
40 основе соединений, которые полимеризуются по олефиновым связям, и вторую, где полимеризация протекает по гетероциклическому фрагменту по механизму реакции с раскрытием цикла. Отвержденные композиции изобретения предпочтительно включают две области, которые во многих случаях являются несмешиваемыми. В некоторых вариантах реализации две области представляют собой две отдельные  
45 фазы или являются взаимопроницаемыми сетками, образованными вумя различными полимерами. Две области могут быть химически связанными одна с другой, если композиция включает сшивающее соединение.

Соединение, содержащее гетероциклический фрагмент с раскрывающимся циклом,  
50 может являться любым мономером, олигомером или форполимером, содержащим гетероциклический фрагмент, способный подвергаться раскрытию цикла и полимеризации. Гетероатомом в гетероциклическом фрагменте предпочтительно являются азот, кислород или сера, при этом азот и кислород являются

предпочтительными, а кислород является наиболее предпочтительным.

Предпочтительно гетероциклический фрагмент представляет собой 3-членное кольцо.

Предпочтительными гетероциклическими фрагментами являются оксирановый и азиридиновый фрагменты, при этом оксирановые фрагменты являются наиболее

5 предпочтительными. Предпочтительные гетероциклические соединения с раскрывающимися циклами дополнительно описываются в выданном авторам Sonnenschein патенте США 6762260 (во фрагменте от столбца 10, строки 34 до столбца 11, строки 22), включенном в настоящий документ в качестве ссылки.

10 Присутствие полимера, полученного из гетероциклического полимеризуемого соединения с раскрывающимся циклом, такого как оксиран и азиридин, улучшает адгезию к пластикам, характеризующимся повышенной поверхностной энергией, таким как нейлон, а также теплофизические свойства полимеризованных или частично полимеризованных композиций изобретения. Для улучшения сцепления с субстратами, 15 характеризующимися повышенной поверхностной энергией, и для улучшения высокотемпературных свойств полимеризованной или частично полимеризованной композиции используют достаточное количество гетероциклического соединения с раскрывающимся циклом. Теплофизические свойства в настоящем документе 20 обозначают повышенные температуры стеклования полимеризованных композиций и улучшенную когезионную прочность при повышенных температурах, о чем свидетельствуют повышенные значения предела прочности при сдвиге для соединения внахлестку при повышенной температуре, такой как 125 и 150°C. Значительное улучшение температуры стеклования составляет 5°C. Значительное улучшение 25 предела прочности при сдвиге для соединения внахлестку составляет приблизительно 50 фунт/дюйм<sup>2</sup> или более при 125°C. Совокупный полимеризуемый состав может содержать приблизительно 2 массовых процента или более гетероциклического полимеризуемого соединения; более предпочтительно 30 приблизительно 5 массовых процентов или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 10 массовых процентов или более. Полимеризуемый состав может содержать приблизительно 50 массовых процентов или менее, более предпочтительно приблизительно 45 массовых процентов или менее, а наиболее предпочтительно 35 приблизительно 40 массовых процентов или менее гетероциклического полимеризуемого соединения.

В некоторых случаях может оказаться полезным проведение сшивания между фазой соединения, полимеризуемого по механизму свободно-радикальной полимеризации, и фазой, полученной из гетероциклического полимеризуемого соединения с 40 раскрывающимся циклом, как это описывается в выданном авторам Sonnenschein et al. патенте США 6762260 (во фрагменте от столбца 11, строки 53 до столбца 1, строки 11), включенном в настоящий документ в качестве ссылки. Количеством используемого сшивателя является такое количество, которое обеспечивает получение желательных 45 свойств, то есть достаточного значения предела прочности при сдвиге для соединения внахлестку при 125°C или более, но которое, тем не менее, не вызывает уменьшения адгезионной прочности при комнатной температуре ниже желательного значения. Предпочтительные количества сшивателя составляют приблизительно 0 массовых 50 процентов или более при расчете на массу полимеризуемого состава, более предпочтительно приблизительно 1 массовый процент или более; еще более предпочтительно приблизительно 3 массовых процента или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 5 массовых процентов или более. Предпочтительно количество используемого сшивателя составляет приблизительно 20 массовых

процентов или менее при расчете на совокупный полимеризуемый состав; еще более предпочтительно приблизительно 15 массовых процентов или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 12 массовых процентов или менее.

Предпочитаются, чтобы гетероциклическое полимеризуемое соединение с раскрывающимся циклом полимеризовалось бы со скоростью, подобной скорости полимеризации соединений, содержащих фрагменты, способные подвергаться свободно-радикальной полимеризации. Если реакция для одного полимеризуемого компонента будет протекать чрезмерно медленно, то тогда композиция может остекловаться до достижения приемлемой степени превращения мономера в полимер в обеих фазах. Не вступившие в реакцию компоненты могут выступать в роли пластификатора и ухудшать свойства, такие как адгезионные свойства, теплофизические свойства и тому подобное. Свойства конечной полимеризованной композиции можно улучшить в результате проведения последующего нагревания полимеризованной композиции для стимулирования завершения полимеризации гетероциклических полимеризуемых соединений. Данную операцию осуществляют в результате нагревания полимеризованной композиции до температуры, превышающей температуру стеклования не полностью полимеризованного полимера (полимеров). В данном варианте реализации предпочитается провести последующее отверждение при температуре предполагаемого использования структуры, более предпочтительно при температуре, на 5°C превышающей температуру предполагаемого использования композиции, а наиболее предпочтительно проводить термическое последующее отверждение при температуре, на 10°C превышающей температуру предполагаемого использования полимеризованной композиции. Примеры методик последующего отверждения описываются в выданных авторам Briggs (патент США 4426243) и Ersun-Hallsby, et al. (патент США 5204386) патентах, включенных в настоящий документ для справки. Предпочтительный вариант реализации для полимеризации гетероциклических соединений с раскрытием цикла описывается в выданном авторам Sonnenschein et al. патенте США 6762260 (в столбце 12, от строки 24 до строки 65), включенном в настоящий документ в качестве ссылки.

Борорганические соединения, подходящие для использования при полимеризации соединений, содержащих фрагменты, способные подвергаться свободно-радикальной полимеризации, можно превращать в соединения, способные образовывать свободные радикалы, такие как трехвалентное борановое производное, под действием агента, разрушающего комплекс, который будет приводить к формированию соединений, способных образовывать свободные радикалы, таким как вытеснение амина из борана. К формированию соединений, способных образовывать свободные радикалы, таких как трехвалентный боран.

Вытеснение амина из алкилборана может проходить под действием любого химического реагента, для которого этому будет благоприятствовать энергия обменного взаимодействия, такого как минеральные кислоты, органические кислоты, кислоты Льюиса, изоцианаты, хлорангидриды кислот, сульфониохлориды, альдегиды и тому подобное. Предпочтительными агентами, разрушающими комплекс, являются кислоты и изоцианаты. В тех вариантах реализации, в которых инициатором для полимеризации с раскрытием цикла является кислота Льюиса, агент, разрушающий комплекс, можно и не использовать, поскольку кислоты Льюиса также могут функционировать и в качестве агента, разрушающего комплекс. Если кислоту Льюиса используют в качестве агента, разрушающего комплекс, и инициатора полимеризации гетероциклического соединения с раскрытием цикла, то в сопоставлении с ее

количествами, необходимыми для инициирования полимеризации, никаких дополнительных количеств не требуется. На выбор инициатора может оказать влияние вариант использования полимеризуемой композиции. В частности, если полимеризуемая композиция представляет собой клей, а материал, сцепление с которым он будет демонстрировать, представляет собой полипропилен, то тогда предпочтительным классом инициаторов будут являться изоцианатные инициаторы, а тогда, когда субстратом является нейлон, предпочтительными инициаторами являются кислоты. Полимеризацию также можно инициировать и термически. Температуру, до которой композицию нагревают для инициирования полимеризации, диктует энергия связи комплекса. В общем случае температура, используемая для инициирования полимеризации в результате разрушения комплекса, составляет приблизительно 30°C или более, а предпочтительно приблизительно 50°C или более. Предпочтительно температура, при которой иницируют термически иницируемую полимеризацию, составляет приблизительно 120°C или менее, а более предпочтительно приблизительно 100°C или менее. Возможно использование любого источника тепла, который нагревает композицию до желательной температуры, при том условии, что источник тепла не будет оказывать негативного влияния на компоненты композиции или их функцию. В данном случае композицию можно ввести в контакт с субстратами либо до, либо после воздействия тепла на композицию. Если композицию нагревают до введения в контакт с субстратами, то тогда композицию необходимо вводить в контакт с субстратами до того, как композиция будет полимеризована до той точки, в которой композиция больше уже не сможет прилипнуть к субстратам. В случае термически иницируемой реакции может оказаться необходимым регулирование уровня содержания кислорода таким образом, чтобы имел место надлежащий уровень содержания кислорода, позволяющий создавать благоприятные условия для образования радикалов, но не такой значительный, чтобы ингибировать полимеризацию.

В одном варианте реализации изобретения полимеризуемые композиции могут дополнительно содержать одно или несколько соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую основную цепь и содержащих реакционно-способные фрагменты, способные подвергаться полимеризации, катализатор полимеризации одного или нескольких соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую основную цепь и содержащих реакционно-способные фрагменты, способные подвергаться полимеризации, как это описывается в патенте США 6777512, озаглавленном AMINE ORGANOBORANE COMPLEX INITIATED POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING SILOXANE POLYMERIZABLE COMPONENTS (во фрагменте от столбца 12, строки 66 до столбца 15, строки 54), включенном в настоящий документ в качестве ссылки.

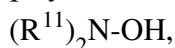
Композиции изобретения дополнительно могут содержать стабилизирующее количество дигидрокарбилгидроксиламина. «Стабилизирующее» в соответствии с использованием в настоящем документе обозначает «предотвращающее полимеризацию до тех пор, пока это требуется». В общем случае это означает то, что полимеризацию ингибируют при обычных условиях хранения. Обычные условия хранения обозначают хранение при температуре в диапазоне от приблизительно 0°C до приблизительно 40°C, при этом клей хранят в герметичном контейнере. Стабильная композиция представляет собой композицию, которая не претерпевает нежелательного увеличения вязкости в течение определенного периода времени. Увеличение вязкости является свидетельством полимеризации присутствующих



мономеров. В предпочтительном варианте реализации композиция является стабильной, если вязкость не увеличивается более, чем на 150 процентов в течение периода времени продолжительностью 30 дней в случае хранения при температурах, равных 40°C или менее, более предпочтительно на 100 процентов или менее в течение

периода времени продолжительностью 30 дней, а наиболее предпочтительно 50 процентов или менее в течение периода времени продолжительностью 30 дней.

Дигидрокарбилгидроксиламины, подходящие для использования в настоящем изобретении, включают любые такие соединения, которые в случае их включения в композицию данного изобретения; улучшают стабильность композиций, описанных в настоящем документе. Предпочтительные дигидрокарбиламины описываются формулой



где  $R^{11}$  независимо в каждом случае представляет собой гидрокарбильный фрагмент. Предпочтительно  $R^{13}$  независимо в каждом случае представляет собой  $C_{2-30}$  алкильный, алкарильный или арильный фрагмент; более предпочтительно  $C_{10-20}$  алкильный, алкарильный или арильный фрагмент; при этом еще более

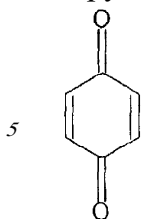
предпочтительными являются  $C_{10-20}$  алкильные фрагменты. В число предпочтительных дигидрокарбилгидроксиламинов входит гидроксиламиновое свободное основание от компании BASF, гидроксиламиновые производные от компании Mitsui Chemicals America, Inc. и Irgastab FS Products от компании Ciba Specialty Chemicals, которые содержат окисленный бис(алкильный радикал жирных кислот гидрогенизированного животного жира)амин, также описываемый как бис(N-додецил)-N-гидроксиламин. Дигидрокарбилгидроксиламины используют в количествах, достаточных для стабилизации композиций изобретения.

Предпочтительно дигидрокарбилгидроксиламины используют в количестве, соответствующем приблизительно 1 части на миллион частей композиций изобретения или более, более предпочтительно приблизительно 2 частям на миллион частей или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 5 частям на миллион частей или более. Предпочтительно дигидрокарбилгидроксиламины используют в количестве, соответствующем приблизительно 100000 частям на миллион частей композиций изобретения или менее, более предпочтительно приблизительно 50000 частям на миллион частей или менее, еще более предпочтительно приблизительно 10000 частям на миллион частей или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 3000 частям на миллион частей или менее.

Композиции изобретения дополнительно содержат ускоритель отверждения полимеризуемых композиций. Ускорители включают, по меньшей мере, одно соединение, включающее хиноновую структуру, или, по меньшей мере, одно соединение, включающее, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо и имеющее в ароматическом кольце одного или более, предпочтительно двух заместителей, выбираемых из гидроксила, группы простого эфира и гидроксила и группы простого эфира одновременно, если используют два заместителя и их располагают в положениях либо орто, либо пара друг по отношению к другу.

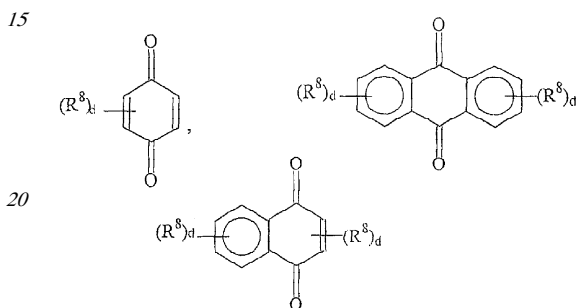
В одном варианте реализации ускорителем является любое соединение, включающее хиноновую структуру, где данное соединение ускоряет отверждение полимеризуемых композиций. В случае клеевых композиций предпочтительные хиноны также облегчают адгезию полимеризуемых композиций к поверхностям субстратов. Предпочтительные хиноновые соединения включают следующую далее

структуру.



Предпочтительными классами хиноновых соединений являются замещенные или незамещенные хинон, нафтахинон или антрахиноны. Заместителем может быть любой заместитель, который не оказывает влияния на образование свободных радикалов или протекание реакции между свободными радикалами и другими соединениями.

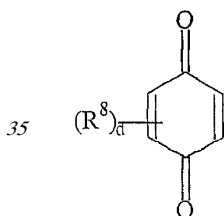
Предпочтительные хинонсодержащие соединения описываются одной из формул, характеризующих соединение, которое соответствует одной из структур



или

25 где  $R^8$  отдельно в каждом случае представляет собой любого заместителя, который не создает препятствий для образования свободных радикалов или протекания реакции между свободными радикалами и другими соединениями; а  $d$  отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 0 до 4.

30 Предпочтительными хинонсодержащими соединениями являются хиноновые соединения. Хиноновые соединения предпочтительно описываются формулой



Предпочтительно  $R^8$  отдельно в каждом случае представляет собой  $R^9$ ,  $OR^9$  или  $SR^9$ , где  $R^9$  отдельно в каждом случае представляет собой замещенный или незамещенный гидрокарбил; более предпочтительно замещенный или незамещенный алкил, арил, аралкил, еще более предпочтительно замещенный или незамещенный  $C_{1-80}$  алкил,  $C_{6-60}$  арил,  $C_{6-90}$  аралкил, а наиболее предпочтительно  $C_{1-10}$  алкил и  $C_{6-14}$  арил. Предпочтительно  $d$  находится в диапазоне от 0 до 2, еще более предпочтительно от 0 до 1, а наиболее предпочтительно равен 0. В число предпочтительных соединений, включающих хиноновую структуру, входят бензохинон и орто-, мета- или пара-замещенный бензохинон и орто- и пара-хинон.

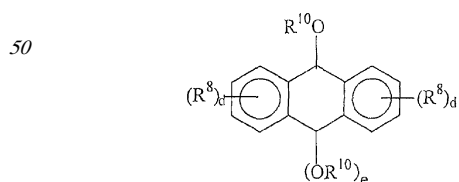
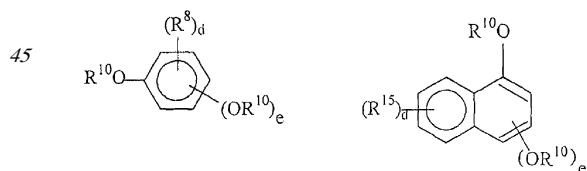
50 Предпочтительно  $R^8$  представляет собой  $R^9$  или  $OR^9$ . Более предпочтительные хиноны включают антрахинон, бензохинон, 2-фенилбензохинон, орто-хинон и замещенный бензохинон. Наиболее предпочтительные хинонсодержащие соединения включают бензохинон.

Количеством использованного хинона является такое количество, которое обеспечивает ускорение отверждения композиций и не препятствует адгезии композиции к поверхности субстрата. Если соединение использоваться будет чрезмерно мало, то тогда значительного увеличения скорости отверждения наблюдаться не будет. Если соединение использоваться будет чрезмерно много, то тогда композиция не будет прилипать к поверхности субстрата. Предпочтительно хинон используют в количестве, соответствующем приблизительно 0,01 массового процента или более при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 0,02 массового процента или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 0,04 массового процента или более.

Предпочтительно хинон используют в количестве, соответствующем приблизительно 0,1 массового процента или менее при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 0,8 массового процента или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 0,4 массового процента или менее.

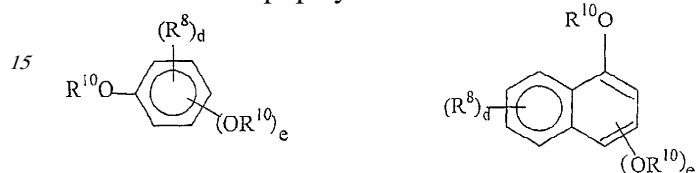
В еще одном варианте реализации ускоритель включает, по меньшей мере, одно соединение, включающее, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо и имеющее в ароматическом кольце, по меньшей мере, одного, предпочтительно двух заместителей, выбираемых из гидроксила, группы простого эфира и гидроксила и группы простого эфира одновременно, где два заместителя располагаются в положениях либо орто, либо пара друг по отношению к другу, здесь и далее в настоящем документе соединение, включающее замещенное ароматическое кольцо, и соединение, содержащее пероксидный фрагмент. Замещенное ароматическое соединение может содержать любой ароматический фрагмент, в том числе тот, который включает многокольцевые структуры. Соединения предпочтительно имеют две или более функциональные группы, выбираемые из групп гидроксидов и простого эфира. Наиболее предпочтительно замещенное ароматическое соединение содержит, по меньшей мере, один гидроксид-фрагмент и, по меньшей мере, один фрагмент простого эфира. Предпочтительно замещенные соединения включают бензольную, антраценовую или нафталиновую структуры ароматических колец. Замещенные ароматические соединения могут быть замещены любым заместителем, который не оказывает влияния на образование свободных радикалов или протекание реакции между свободными радикалами и другими соединениями. Предпочтительные заместители включают алкильные, арильные или аларкильные группы, содержащие гетероатомы, выбираемые из группы, включающей атомы кислорода и серы. Наиболее предпочтительные заместители включают арильные группы и группы, содержащие гетероатомы.

Предпочтительно замещенные ароматические соединения описываются одной из формул



где  $R^{10}$  отдельно в каждом случае представляет собой водород или любого заместителя, который не препятствует образованию свободных радикалов или протеканию реакции между свободными радикалами и другими соединениями; а  $R^8$  и d представляют собой то, что было описано ранее. Предпочтительно  $R^{10}$  отдельно в каждом случае представляет собой замещенный или незамещенный гидрокарбил; более предпочтительно замещенный или незамещенный алкил, арил или аралкил; еще более предпочтительно замещенный или незамещенный  $C_{1-100}$  алкил,  $C_{6-90}$  арил или  $C_{6-90}$  аралкил, а наиболее предпочтительно  $C_{1-20}$  алкил, e равен 0 или 1, предпочтительно 1.

Более предпочтительно соединения, содержащие замещенную ароматику, описываются формулами



20 где  $R^8$ ,  $R^{10}$ , d и e описываются выше.

В число наиболее предпочтительных соединений, включающих замещенные ароматические кольца, входят антрагидрохиноны, нафтагидрохиноны, простой метиловый эфир гидрохинона и простые алкиловые эфиры гидрохинона. Количество используемого соединения, включающего замещенное ароматическое кольцо, является таким количеством, которое ускоряет отверждение композиций, и которое не препятствует адгезии композиции к поверхности используемого субстрата. Если соединение будет использоваться чрезмерно мало, то тогда не будет наблюдаться значительного увеличения скорости отверждения. Если соединение будет использоваться чрезмерно много, то тогда композиция не будет прилипать к поверхности субстрата. Предпочтительно соединение, включающее замещенное ароматическое кольцо, используют в количестве, соответствующем приблизительно 0,1 массового процента или более при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 1 массовому проценту или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 2 массовым процентам или более. Предпочтительно соединение, включающее замещенное ароматическое кольцо, используют в количестве, соответствующем приблизительно 4 массовым процентам или менее при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 3 массовым процентам или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 2,5 массового процента или менее.

В сочетании с соединением, включающим замещенное ароматическое кольцо, используют пероксисодержащее соединение. Возможно использование любого пероксисодержащего соединения, которое вступает в реакцию с соединением, включающим замещенное ароматическое кольцо, с образованием свободных радикалов. Предпочтительные пероксисодержащие соединения включают диалкилпероксиды, диарилпероксиды, диацилпероксиды, алкилгидропероксиды, арилгидропероксиды и арилгидропероксиды. Более предпочтительные пероксисодержащие соединения включают трет-бутилпероксиды, бензоилпероксид, трет-бутилпербензоат. Наиболее предпочтительные пероксисодержащие соединения включают бензоилпероксид и трет-бутилпербензоат.

Количество используемого пероксисодержащего соединения является таким

количеством, которое обеспечивает ускорение отверждения композиций. Если соединение будет использоваться чрезмерно мало, то тогда никакого значительного увеличения скорости отверждения наблюдаться не будет. Если соединение будет использоваться чрезмерно много, то тогда клей не будет прилипать к полиолефинам.

Предпочтительно пероксисодержащее соединение используют в количестве, соответствующем приблизительно 0,1 массового процента или более при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 1 массовому проценту или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 2 массовым процентам или более. Предпочтительно пероксисодержащее соединение используют в количестве, соответствующем приблизительно 4 массовым процентам или менее при расчете на массу полимеризуемой композиции, более предпочтительно приблизительно 3 массовым процентам или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 2,5 массового процента или менее.

Предпочтительно относительное количество пероксисодержащего соединения при расчете на соединение, включающее замещенное ароматическое кольцо, выбирают таким, чтобы большинство получающихся в результате свободных радикалов, генерированных пероксисоединением, вступало бы в реакцию с соединением, включающим замещенное ароматическое кольцо. Таким образом, молярное соотношение между пероксисодержащим соединением и соединением, включающим ароматическое кольцо, равно единице или менее. Если соотношение будет чрезмерно высоким, то тогда никакой адгезии к полиолефинам наблюдаться не будет. Если соотношение будет чрезмерно низким, то тогда не будет увеличиваться скорость отверждения клея. Предпочтительно величина соотношения между пероксисодержащим соединением и соединением, включающим замещенное ароматическое кольцо, составляет приблизительно 1:4 или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 2:3 или более. Предпочтительно величина соотношения между пероксисодержащим соединением и соединением, включающим замещенное ароматическое кольцо, составляет приблизительно 1:1 или менее.

Предпочтительно ускоритель помещают в компонент, который не содержит борорганического соединения. Зачастую компонент, содержащий борорганическое соединение, называют стороной отвердителя, а другой компонент называют стороной смолы, потому что наиболее значительная часть полимеризуемого соединения присутствует в данном компоненте. Гидрокарбил, используемый в настоящем изобретении, обозначает любой фрагмент, содержащий атомы как углерода, так и водорода, и включает насыщенные и ненасыщенные, разветвленные и неразветвленные углеводородные цепи. Алкил обозначает разветвленные и неразветвленные насыщенные углеводородные цепи. Алкенил обозначает разветвленные и неразветвленные ненасыщенные углеводородные цепи. Арил обозначает ароматический углеводородный фрагмент. Алкарил обозначает ароматический углеводородный фрагмент, включающий присоединенную прямую или разветвленную углеводородную цепь. Аралкил обозначает прямую или разветвленную углеводородную цепь, имеющую присоединенную арильную группу. Ацил обозначает гидрокарбильный и карбонильный фрагмент. Если только не будет указано другого, то данные фрагменты могут быть замещены любым другим заместителем, который не оказывает значительного влияния на функцию соединения, к которому фрагмент присоединяют, или с которым фрагмент связывают.

Двухкомпонентные полимеризуемые композиции или клеевые композиции изобретения являются уникально подходящими для использования совместно с

обычным коммерчески доступным дозирующим оборудованием для двухкомпонентных композиций. Как только два компонента будут объединены, композицию нужно будет быстро использовать, поскольку подходящая жизнеспособность (время схватывания пленки по краям) может оказаться короткой в зависимости от смеси мономеров, количества комплекса, количества катализатора и температуры, при которой проводят склеивание. Клеевые композиции изобретения наносят на один или оба субстрата, а после этого субстраты соединяют вместе, предпочтительно под действием давления для выдавливания избыточной композиции с поверхности склеивания. В общем случае клеевые соединения необходимо создавать вскоре после нанесения композиции, предпочтительно в течение приблизительно 10 минут. Обычная толщина клеящего слоя на поверхности склеивания находится в диапазоне от приблизительно 0,005 дюйма (0,13 мм) до приблизительно 0,03 дюйма (0,76 мм). Толщина клеящего слоя на поверхности склеивания может быть и большей, если потребуется и заполнение зазоров, поскольку композиция изобретения может функционировать в качестве как клея, так и заполнителя зазоров. Способ склеивания легко можно реализовать при комнатной температуре, и для улучшения степени склеивания желательно выдерживать температуру ниже приблизительно 40°C, предпочтительно ниже приблизительно 30°C, а наиболее предпочтительно ниже приблизительно 25°C.

Композиции дополнительно могут содержать широкий ассортимент необязательных добавок. Одной в особенности подходящей для использования добавкой является загуститель, такой как полиметилметакрилат, характеризующейся молекулярной массой в диапазоне от средней до высокой (от приблизительно 10000 до приблизительно 1000000), который можно включать в количестве, находящемся в диапазоне от приблизительно 10 до приблизительно 60 массовых процентов при расчете на общую массу композиции. Загустители можно использовать для увеличения вязкости композиции для облегчения нанесения композиции.

Еще одной в особенности подходящей для использования добавкой является эластомерный материал. Материалы могут улучшать сопротивление развитию трещины у композиций, полученных с их использованием, что может оказаться выгодным при склеивании, например, жестких материалов, характеризующихся высоким пределом текучести, таких как металлические субстраты, которые не абсорбируют механическую энергию настолько же легко, как и другие материалы, такие как гибкие полимерные субстраты. Такие добавки можно включать в количестве в диапазоне от приблизительно 5 процентов до приблизительно 35 массовых процентов при расчете на общую массу композиции. Подходящие эластомерные модификаторы включают хлорированные или хлорсульфированные полиэтилены, такие как HYPALON 30 (коммерчески доступный в компании E. I. DuPont de Nemours & Co., Уилмингтон, Делавэр), и блок-сополимеры стирола и сопряженных диенов (коммерчески доступные в компании DEXCO Polymers под торговым наименованием VECTOR и в компании Firestone под торговым наименованием STEREO). Также подходящими и даже более предпочтительными являются определенные смолы на основе привитых сополимеров, такие как частицы, которые включают каучуковые или каучукоподобные ядра или сетки, которые окружены относительно жесткими оболочками, при этом данные материалы зачастую называют полимерами со структурой «ядро-оболочка». Наиболее предпочтительными являются привитые сополимеры акрилонитрила-бутадиена-стирола, доступные в компании Rohm and Haas. В дополнение к улучшению сопротивления развитию

трещины у композиции полимеры со структурой ядро-оболочка также могут придавать неотвержденной композиции улучшенную способность к растеканию и характеристики текучести. Данные улучшенные свойства могут обнаруживаться в виде пониженной тенденции для композиции к оставлению нежелательной «нити» после дозирования из аппликатора шприцевого типа или к образованию потека или наплыва после нанесения на вертикальную поверхность. Для улучшения сопротивления образованию потеков и наплывов желательным является использование более, чем приблизительно 20 процентов добавки в виде полимера со структурой ядро-оболочка. В общем случае количеством используемого полимера, повышающего ударную вязкость, является такое количество, которое придает полимеру или полученному клею желательную ударную вязкость.

В некоторых вариантах реализации, в которых присутствует гетероциклическое соединение с раскрывающимся циклом, и оно представляет собой оксиран, может оказаться желательным включение в состав определенного азиридинсодержащего соединения, поскольку азиридин улучшает стабильность состава. В общем случае азиридин добавляют в количестве, достаточном для улучшения стабильности состава. Предпочтительно используют приблизительно 1 массовый процент или более азиридина при расчете на массу состава, а более предпочтительно приблизительно 2 массовых процента или более. Предпочтительно используют приблизительно 10 массовых процентов или менее азиридина при расчете на массу состава, а более предпочтительно используют приблизительно 7 массовых процентов или менее.

Полимеризуемые композиции, соответствующие изобретению, можно использовать в широком ассортименте вариантов, в том числе в качестве клеев, покрытий, грунтовок, для модифицирования поверхности полимеров и при литьевом формовании смол. Их можно использовать в качестве матричной смолы в сочетании со стекловолокнистыми матами и матами из металлического волокна так, как в операциях трансферного формования смол. Кроме того, их можно использовать в качестве герметиков и заливочных компаундов, таких как при изготовлении электротехнических деталей, печатных плат и тому подобного. Они обеспечивают получение полимеризуемых клеевых композиций, которые могут демонстрировать сцепление с широким ассортиментом субстратов, в том числе с полимерами, древесиной, керамикой, бетоном, стеклом и покрытыми грунтовкой металлами, что является исключительно желательным. Еще одной желательной родственной сферой применения является их использование для промотирования адгезии красок к субстратам, характеризующимся низкой поверхностной энергией, таким как полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, полиамиды и политетрафторэтилен и их сополимеры. В данном варианте реализации композицию в виде покрытия наносят на поверхность субстрата для модифицирования поверхности в целях улучшения адгезии конечного покрытия к поверхности субстрата.

Композиции изобретения можно использовать при нанесении покрытий. В таких сферах применения композиция дополнительно может содержать носитель, такой как растворитель. Покрытие, кроме того, может включать добавки, хорошо известные специалистам в соответствующей области своей пригодностью для использования в покрытиях, такие как пигменты для окрашивания покрытия, ингибиторы и УФ-стабилизаторы. Композиции также можно наносить в виде порошковых покрытий, и они могут содержать добавки, хорошо известные специалистам в соответствующей области своей пригодностью для использования в порошковых покрытиях.

Композиции изобретения также можно использовать для модифицирования поверхности детали, формованной из полимера, экструдированной пленки или фасонного изделия. Композиции изобретения также можно использовать для изменения функциональности частиц полимера в результате прививки полимерных цепей на поверхности немодифицированного субстрата из пластика.

Полимеризуемые композиции изобретения являются в особенности подходящими для получения адгезионного сцепления с субстратами из пластика или полимера, характеризующимися низкой поверхностной энергией, которые исторически было очень трудно склеивать, не прибегая к использованию усложненных методик подготовки поверхности, нанесению грунтовки и тому подобному. Под субстратами, характеризующимися низкой поверхностной энергией, понимаются материалы, которые отличаются поверхностной энергией, равной приблизительно 45 мДж/м<sup>2</sup> или менее, более предпочтительно приблизительно 40 мДж/м<sup>2</sup> или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 35 мДж/м<sup>2</sup> или менее. В число таких материалов включаются полиэтилен, полипропилен, сополимер акрилонитрила-бутадиена-стирола, полиамиды, синдиотактический полистирол, олефинсодержащие блок-сополимеры и фторированные полимеры, такие как политетрафторэтилен (TEFLON), который характеризуется поверхностной энергией, меньшей, чем приблизительно 20 мДж/м<sup>2</sup>. (Выражение «поверхностная энергия» другими зачастую используется синонимично с выражением «критическое натяжение смачивания»). Другие полимеры, характеризующиеся несколько более высокой поверхностной энергией, которые можно подходящим образом склеивать при использовании композиций изобретения, включают поликарбонат, полиметилметакрилат и поливинилхлорид.

Полимеризуемые композиции изобретения легко можно использовать в качестве двухкомпонентных клеев. Компоненты полимеризуемых композиций перемешивают так, как это обычно делают при работе с такими материалами. Агент, разрушающий комплекс, для борорганического соединения обычно включают в олефиновый полимеризуемый компонент таким образом, чтобы отделить его от борорганического соединения, тем самым, получая один компонент двухкомпонентной композиции. Борорганические соединения системы инициатора полимеризации составляют второй компонент композиции, и его добавляют к первому компоненту незадолго до того, как композицию будет желательно использовать. Подобным же образом, катализатор на основе кислоты Льюиса при его использовании для полимеризации гетероциклического соединения с раскрывающимся циклом хранят отдельно от гетероциклического соединения с раскрывающимся циклом. Катализатор на основе кислоты Льюиса можно добавлять к первому компоненту непосредственно, или его можно предварительно растворить в подходящем носителе, таком как реакционно-способный олефиновый мономер, то есть, метилметакрилат или вязкий раствор ММА/ПММА.

Для того чтобы двухкомпонентный клей, такой как клеи изобретения, можно было бы наиболее легким способом использовать в коммерческих и промышленных средах, объемное соотношение, при котором объединяют два компонента, должно представлять собой удобное целое число. Это облегчает нанесение клея при использовании обычных коммерчески доступных дозаторов. Такие дозаторы продемонстрированы в патентах США с номерами 4538920 и 5082147 (включенных в настоящий документ в качестве ссылки), и они являются доступными в компании Conprotec, Inc. (Сэлем, Нью-Джерси) под торговым наименованием MIXPAC.



Обычно в таких дозаторах используют пару цилиндрических емкостей, расположенных друг около друга, при этом каждый цилиндр предназначен для вмещения одного из двух компонентов клея. Два плунжера, по одному для каждого цилиндра, одновременно подают вперед (например, вручную или при использовании храпового механизма с ручным управлением) для опорожнения цилиндров и подачи их содержимого в общую полую удлиненную смесительную камеру, которая также может включать и статический смеситель для облегчения перемешивания двух компонентов. Перемешанный клей экструдировать из смесительной камеры на субстрат. Как только цилиндры будут опорожнены, их можно будет заменить свежими цилиндрами, а процесс нанесения повторить. Соотношение, при котором объединяют два компонента клея, определяет диаметр цилиндров. (Каждый плунжер имеет размер, подходящий для его размещения в цилиндре с фиксированным диаметром, и плунжеры подают вперед в цилиндрах при одинаковой скорости). Один дозатор зачастую предназначен для использования совместно с широким ассортиментом различных двухкомпонентных клеев, а плунжеры имеют размеры, подходящие для подачи двух компонентов клея при удобном соотношении компонентов в смеси. Некоторые обычно используемые соотношения компонентов в смеси представляют собой соотношения, равные 1:1, 2:1, 4:1 и 10:1, но предпочтительно меньшие приблизительно 10:1, а более предпочтительно меньшие приблизительно 4:1.

Предпочтительно перемешанные двухкомпонентные композиции изобретения характеризуются подходящей вязкостью, позволяющей проводить нанесение без стекания каплями. Предпочтительно вязкости двух индивидуальных компонентов должны быть одного порядка или одной величины. Предпочтительно перемешанные композиции характеризуются вязкостью, приблизительно равной 100 (0,1 Па·с) сантипуазам или более, более предпочтительно приблизительно 1000 (1,0 Па·с) сантипуазам или более, а наиболее предпочтительно приблизительно 5000 (5,0 Па·с) сантипуазам или более. Предпочтительно клеевые композиции характеризуются вязкостью, равной приблизительно 150000 (150 Па·с) сантипуазам или менее, более предпочтительно приблизительно 100000 (100 Па·с) сантипуазам или менее, а наиболее предпочтительно приблизительно 50000 (50 Па·с) сантипуазам или менее.

#### **Конкретные варианты реализации**

Следующие далее примеры включаются только для иллюстративных целей, и они не предполагают ограничения собой объема формулы изобретения. Если только не будет указано другого, то все части и процентные величины являются массовыми.

#### **Ингредиенты**

В представленных далее в настоящем документе примерах использовали нижеследующие ингредиенты:

- метилметакрилат, доступный в компании Rohm and Haas;
- поли(метилметакрилат), ММ 350000, доступный в компании Aldrich;
- поли(метилметакрилат), ММ 996000, доступный в компании Aldrich;
- коллоидальный диоксид кремния, доступный в компании Cabot Corporation под торговым наименованием и обозначением Cab-o-sil™ TS-720;
- акриловая кислота, доступная в компании Sigma Aldrich;
- хлорсульфированный полиэтилен Nupalon™ 20, доступный в компании Dupont-Dow Elastomers;
- стеклянные шарики Scotchlite™ VS5500, доступные в компании 3M;
- простой метиловый эфир гидрохинона, доступный в компании Sigma Aldrich,

(МЭГХ);

трет-бутилпероксибензоат, доступный в компании Aztec Peroxides Inc.;  
метакриловая кислота, доступная в компании Sigma Aldrich;  
бензохинон, доступный в компании Aldrich; и  
5 комплекс три-н-бутилборана и метоксипропиламина.

Двухкомпонентные составы получали в результате перемешивания ингредиентов для каждого компонента, а после этого помещали в отдельные контейнеры. Получали несколько различных составов компонента А (на основе смолы).

#### 10 **Способ получения смолы, содержащей бензохинон в качестве ускорителя**

Следующие далее ингредиенты добавляли в металлический резервуар вместимостью 1 галлон (3,79 литра) и раскатывали на шариково-валковой дробилке в течение промежутка времени продолжительностью от 24 до 72 часов. Ингредиенты представляли собой 150 граммов метилметакрилата, 45 граммов  
15 полиметилметакрилата (350000 ММ), 9 граммов полиметилметакрилата (996000 ММ) и 15 граммов хлорсульфированного полиэтилена. 146 граммов перемешанных ингредиентов добавляли в 8-унциевый (236 мл) пластиковый стаканчик, в который добавляли 33,99 грамма метилметакрилата и 0,024 грамма простого метилового эфира гидрохинона. Ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании  
20 депрессора образования языков в течение 3 минут. Добавляли четыре грамма стеклянных шариков и 4 грамма коллоидального диоксида кремния и ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании депрессора образования языков в течение 3 минут. Добавляли вплоть до 0,096 грамма ензохинона и  
25 ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании депрессора образования языков в течение 3 минут. Получающуюся в результате смесь упаковывали в 8-унциевый (236 мл) пластиковый стаканчик.

#### 30 **Способ получения смолы, содержащей простой метиловый эфир гидрохинона**

Следующие далее ингредиенты добавляли в металлический резервуар вместимостью 1 галлон и раскатывали на шариково-валковой дробилке в течение промежутка времени продолжительностью от 24 до 72 часов. Ингредиенты представляли собой 150 граммов метилметакрилата, 45 граммов  
35 полиметилметакрилата (350000 ММ), 9 граммов полиметилметакрилата (996000 ММ) и 15 граммов хлорсульфированного полиэтилена. 146 граммов перемешанных ингредиентов добавляли в 8-унциевый (236 мл) пластиковый стаканчик, в который добавляли 33,99 грамма метилметакрилата и 4 грамма простого метилового эфира гидрохинона. Ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании  
40 депрессора образования языков в течение 3 минут.

Добавляли четыре грамма стеклянных шариков и 4 грамма коллоидального диоксида кремния и ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании депрессора образования языков в течение 3 минут. Добавляли  
45 двадцать восемь граммов акриловой кислоты и ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании депрессора образования языков в течение 3 минут. Добавляли четыре грамма трет-бутилпероксибензоата и ингредиенты полностью перемешивали вручную при использовании депрессора образования языков в течение 3 минут. Получающуюся в результате смесь упаковывали в  
50 8-унциевый (236 мл) пластиковый стаканчик.

#### **Компонент В. Отвердитель**

Компонент В (отвердитель) содержал 15 процентов комплекса три-н-бутилборана и метоксипропиламина, 8,0 процентов полиэфирполиола на основе простого эфира с

концевыми аминогруппами Jeffamine T403, 54 процента метилметакрилата, 15 процентов поли(метилметакрилата), 7 процентов сополимера поли(метилметакрилата)-полиакрилата и стабилизатор, приведенный далее.

При использовании методик, описанных выше, получали несколько составов компонента А. Составы описываются далее в таблице 1.

Пример/ингредиент	1 (г)	2 (г)	3 (г)	4 (г)	5 (г)	6 (г)	7 (г)	8 (г)
Смесь смол	200	200	50	50	50	50	50	50
Акриловая кислота	8	8	2				2	
МЭГХ	4	4		1			1	
Метакриловая кислота					2		2	
Метилметакрилат						3,5	3,5	3,497
Бензохинон								0,024
Трет-бутилпероксibenзоат	4	4						
Итого	216	216	52	51	52	53,5	58,5	53,521

Клеи, описанные выше, в соответствии с документом ASTM D3165-91 подвергали испытанию для определения предела прочности при сдвиге для соединения внахлест на субстратах, приведенных далее, при перечисленных далее нескольких периодах времени, прошедших от момента нанесения. Покрываемая площадь поверхности и перекрытие составляли 1 дюйм (25,4 см) в ширину и 1/2 дюйма (1,27 см) в длину. Толщину клеевого соединения в размере 30 миллов (0,76 мм) выдерживали, используя стеклянную дробь размером 30 миллов (0,76 мм). На установке Instron 5500 при скорости 0,5 дюйма (1,27 см) в минуту образцы растягивали до разрушения и регистрировали напряжение разрушения в фунтах на квадратный дюйм. Результаты собраны в приведенной далее таблице 2. Поверхности субстратов предварительной обработке не подвергали. Образцы подвергали отверждению и испытаниям при комнатной температуре (приблизительно 23°C). Полипропиленовый субстрат представлял собой полипропилен, стеклотолстый до уровня 30 процентов. Что касается способа разрушения: когезионное разрушение обозначает то, что разрушение проходит по клею; адгезионное разрушение обозначает то, что клей отрывается от субстрата; и субстрат обозначает разрушение субстрата.

Пример	Субстрат	Время отверждения, час	Способ разрушения	Прочность, фунт/дюйм <sup>2</sup>	(кПа)
1	Полипропилен	0,5	Когезионный	0	(0)
1	Полипропилен	1	Когезионный	15	(103)
1	Полипропилен	2	Адгезионный	359	(2475)
1	Полипропилен	3	Адгезионный	678	(4675)
1	Полипропилен	5	Субстрат	829	(5716)
2	Гальваническое покрытие	0,5	Адгезионный	2	(14)
2	Гальваническое покрытие	1	Адгезионный	11	(76)
2	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	37	(255)
2	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	237	(1634)
2	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	1082	(7460)
2	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2664	(18370)
2	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2848	(19630)
2	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	3253	(22420)
2	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2598	(17910)
2	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2664	(18370)
2	Полипропилен	24	Субстрат	1170	(8066)

	2	Полипропилен	24	Субстрат	1172	(8081)
	2	Полипропилен	24	Субстрат	1031	(7108)
	2	Полипропилен	24	Субстрат	984	(6784)
	2	Полипропилен	24	Субстрат	1001	(6902)
5	3	Гальваническое покрытие	0,5	Когезионный	0	(0)
	3	Гальваническое покрытие	1	Когезионный	4	(28)
	3	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	6	(41)
	3	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	18	(124)
	3	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	52	(359)
10	3	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1936	(13350)
	3	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1717	(11840)
	3	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1701	(11730)
	3	Полипропилен	24	Субстрат	930	(6412)
	3	Полипропилен	24	Субстрат	1000	(6894)
	3	Полипропилен	24	Субстрат	1004	(6922)
15	4	Гальваническое покрытие	0,5	Когезионный	5	(34)
	4	Гальваническое покрытие	1	Когезионный	5	(34)
	4	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	12	(83)
	4	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	26	(179)
	4	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	164	(1130)
20	4	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2156	(14870)
	4	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2030	(14000)
	4	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1338	(9225)
	4	Полипропилен	24	Субстрат	1121	(7729)
	4	Полипропилен	24	Субстрат	825	(5688)
25	4	Полипропилен	24	Субстрат	971	(6695)
	5	Гальваническое покрытие	0,5	Когезионный	3	(21)
	5	Гальваническое покрытие	1	Когезионный	5	(34)
	5	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	14	(97)
	5	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	46	(317)
	5	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	120	(827)
30	5	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1662	(11460)
	5	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1828	(12600)
	5	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1571	(10830)
	5	Полипропилен	24	Субстрат	748	(5157)
	5	Полипропилен	24	Субстрат	909	(6267)
35	5	Полипропилен	24	Субстрат	806	(5557)
	6	Гальваническое покрытие	0,5	Когезионный	3	(21)
	6	Гальваническое покрытие	1	Когезионный	7	(48)
	6	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	18	(124)
	6	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	38	(262)
40	6	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	138	(951)
	6	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1748	(12050)
	6	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1621	(11180)
	6	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1476	(10180)
	6	Полипропилен	24	Субстрат	1058	(7226)
	6	Полипропилен	24	Субстрат	844	(5819)
45	6	Полипропилен	24	Субстрат	1049	(7233)
	7	Гальваническое покрытие	0,5	Когезионный	2	(14)
	7	Гальваническое покрытие	1	Когезионный	6	(41)
	7	Гальваническое покрытие	2	Когезионный	15	(103)
	7	Гальваническое покрытие	3	Когезионный	40	(276)
50	7	Гальваническое покрытие	5	Когезионный	198	(1365)
	7	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1715	(11830)
	7	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1919	(13230)
	7	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	1952	(13460)
	7	Полипропилен	24	Субстрат	980	(6757)

	7	Полипропилен	24	Субстрат	1013	(6984)
	7	Полипропилен	24	Субстрат	1005	(6929)
	8	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2712	(18700)
	8	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	3349	(23090)
5	8	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2339	(16130)
	8	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	2918	(20120)
	8	Гальваническое покрытие	24	Когезионный	3206	(22110)
	8	Полипропилен	1	Адгезионный	5	(34)
	8	Полипропилен	2	Адгезионный	62	(427)
10	8	Полипропилен	3	Адгезионный	713	(4916)
	8	Полипропилен	5	Субстрат	721	(4971)
	8	Полипропилен	24	Субстрат	703	(4847)
	8	Полипропилен	24	Субстрат	723	(4985)
	8	Полипропилен	24	Субстрат	746	(5143)
	8	Полипропилен	24	Субстрат	751	(5478)
15	8	Полипропилен	24	Субстрат	721	(4971)

Примеры иллюстрируют использование окисленных бис(гидрированных талловых алкил) аминов для улучшения стабильности других типов стабилизаторов. Данная ситуация сохраняется вне зависимости от использования в виде смеси или в виде индивидуального ингредиента.

#### Формула изобретения

1. Двухкомпонентная полимеризуемая композиция, содержащая в одном компоненте борорганическое соединение, способное образовывать свободные радикалы, и во втором компоненте одно или несколько соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, по меньшей мере, одно из которых выбрано из акрилатов и метакрилатов, и ускоритель отверждения, включающий а), по меньшей мере, одно соединение, включающее хиноновую структуру, или б), по меньшей мере, одно соединение, включающее, по меньшей мере, одно ароматическое кольцо и имеющее в ароматическом кольце один или несколько заместителей, выбираемых из гидроксила, группы простого эфира и гидроксила и группы простого эфира одновременно, и соединение, содержащее пероксидный фрагмент.

2. Двухкомпонентная композиция по п.1, где второй компонент дополнительно содержит агент, разрушающий комплекс, способный разрушать комплекс борорганического соединения при контактировании двух компонентов друг с другом.

3. Композиция по п.2, где ароматическое соединение имеет два или более заместителей, выбираемых из гидроксила, группы простого эфира или гидроксила и группы простого эфира одновременно, где заместители располагаются в положениях орто или пара по отношению друг к другу.

4. Композиция по п.2, где борорганическим соединением является органоборат или комплекс органоборана и амина.

5. Двухкомпонентная композиция по п.1, где пероксидсодержащее соединение выбирают из группы пероксидов и гидропероксидов.

6. Двухкомпонентная композиция по п.3, где ускорителем является ароматическое соединение с одним или более заместителями, выбираемыми из гидроксила, группы простого эфира или гидроксила и группы простого эфира одновременно, и он присутствует в количестве от приблизительно 0,1% до приблизительно 4 мас.% в расчете на массу двухкомпонентной композиции, а пероксид присутствует в количестве от приблизительно 0,5% до приблизительно 8 мас.% в расчете на массу

двухкомпонентной композиции.

5 7. Двухкомпонентная композиция по п.3, где ускорителем является хинонсодержащее соединение, и он присутствует в количестве от приблизительно 0,1% до приблизительно 4,0 мас.% в расчете на массу композиции компонента, образуемого смолой.

10 8. Способ полимеризации, включающий контактирование компонентов полимеризуемой композиции по любому одному из пп.1-7 друг с другом в таких условиях, при которых одно или несколько соединений, способных подвергаться свободно-радикальной полимеризации, подвергалось бы полимеризации.

9. Способ по п.8, который дополнительно включает стадию нагревания композиции до повышенной температуры в таких условиях, при которых комплекс борорганического соединения и амина диссоциирует.

15 10. Способ склеивания двух или более субстратов друг с другом, который включает: контактирование компонентов композиции по любому одному из пп.1-7 друг с другом в таких условиях, при которых происходит инициирование полимеризации; контактирование клеевой композиции с двумя или более субстратами; расположение двух или более субстратов по отношению друг к другу таким образом, чтобы клеевая композиция находилась бы в промежутке между двумя или 20 более субстратами, когда они будут находиться в контакте друг с другом; и обеспечение отверждения клея таким образом, чтобы склеить два или более субстрата друг с другом.

25

30

35

40

45

50