РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

(19) **RU** (11) **2 361 890** (13) **C2**

(51) МПК
C08J 5/12 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
E04D 5/06 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: **2006107540/04, 13.08.2004**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2004

(30) Конвенционный приоритет:
13.08.2003 US 60/494,723
30.10.2003 US 60/515,873

(43) Дата публикации заявки: **10.07.2006**

(45) Опубликовано: **20.07.2009** Бюл. № **20**

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2002/033227 A1, 21.03.2001. US 6305143 A, 23.10.2001. WO 03/038006 A, 08.05.2003. EP 0405798 A, 02.01.1991. RU 2095251 C1, 10.11.1997.**

(85) Дата перевода заявки PCT на национальную фазу: **13.03.2006**

(86) Заявка PCT:
US 2004/026275 (13.08.2004)

(87) Публикация PCT:
WO 2005/017005 (24.02.2005)

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

(72) Автор(ы):
СЕХАНОБИШ Кальян (US),
ФАЛЛА Дэниел Джеймс (CA),
ВУ Шаофу (US),
ЗОННЕНШАЙН Марк Ф. (US)

(73) Патентообладатель(и):
ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

RU 2361890 C2

RU 2361890 C2

(54) СПОСОБ СОЕДИНЕНИЯ СУБСТРАТОВ И ОБЪЕКТОВ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу соединения пленочного кровельного покрытия, имеющего первую поверхность, и объекта, имеющего вторую поверхность, включающему стадии: (i) нанесения эффективного количества отверждаемой клеящей композиции на первую поверхность пленочного кровельного покрытия, вторую поверхность объекта или на обе поверхности, где клей содержит (a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина, имеющего структуру

$(R^2)_3\text{-}B\leftarrow NH_2(CH_2)_b\text{-}(C(R^{12})_2)_a\text{-}Si\text{-}((R^{11})_q(Q)_p)\text{-}$

или

$$(R_2)^3B \longleftarrow (R^{11})_q\text{-}\overset{\overset{Q_p}{|}}{Si}\text{-}O\text{-}(SiO(R^{11})_2)_m\text{-}\overset{\overset{Q_p}{|}}{Si}\text{-}(R^{11})_q$$

где B представляет собой бор; R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца; Q представляет собой гидролизуемое звено; R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или описывается формулой

$((CR^{14}H)_rC)_n\text{-}(NR^4)\text{-}(CH_2)_o\text{-}NH_2$ при том условии, что, по меньшей мере, $(R^{11})'$ является первичным амином, представляя собой то, что

указано; R^{12} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, арил, алкокси и дополнительно может содержать один или несколько первичных, вторичных или третичных аминов; R^{14} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил; R^4 представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{6-10} арил или C_{7-10} алкарил; a представляет собой число в диапазоне от 1 до 10; b представляет собой число в диапазоне от 0 до 1; m отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 1 или более; p отдельно в каждом случае представляет собой число в диапазоне от 1 до 3; q отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 2, где сумма p и q на каждом атоме кремния равна 3; n отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 400; o отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 9; и r отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 2 или 4, и (b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации и получены из акрилатов и метакрилатов, и (ii) контактирования первой поверхности пленочного кровельного покрытия в контакт со второй поверхностью объекта. Кроме того, изобретение относится к пленочному кровельному покрытию и к способу его ремонта с помощью вышеуказанного способа. Способ обеспечивает получение протяженных, непрерывных, экономически рентабельных и прочных соединений между термопластичными изделиями, характеризующихся пониженными величинами выделения летучих органических соединений (VOC). 3 н. и 18 з.п. ф-лы.

RU 2361890 C2

RU 2361890 C2

RUSSIAN FEDERATION

FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 361 890** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C08J 5/12 (2006.01)
C09J 133/06 (2006.01)
E04D 5/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: **2006107540/04, 13.08.2004**

(24) Effective date for property rights:
13.08.2004

(30) Priority:
13.08.2003 US 60/494,723
30.10.2003 US 60/515,873

(43) Application published: **10.07.2006**

(45) Date of publication: **20.07.2009 Bull. 20**

(85) Commencement of national phase: **13.03.2006**

(86) PCT application:
US 2004/026275 (13.08.2004)

(87) PCT publication:
WO 2005/017005 (24.02.2005)

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

(72) Inventor(s):
SEKhANOBISh Kal'jan (US),
FALLA Dehniel Dzhejms (CA),
VU Shaofu (US),
ZONNENShAJN Mark F. (US)

(73) Proprietor(s):
DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)

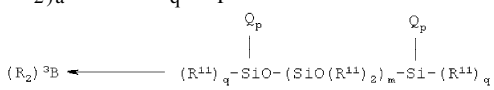
RU 2361890 C2

(54) METHOD OF JOINING SUBSTRATES AND OBJECTS

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the method of joining membrane roof coating, with a first surface, and an object, with a second surface, involving the following stages; (i) deposition of an effective amount of a hardening adhesive composition on the first surface of the membrane roof coating, second surface of the object or on both surfaces, where the adhesive contains (a) an effective amount of initiator based on a complex of organo borane and amine, with the structure $(R^2)_3$-B←$NH_2(CH_2)_b$-$(C(R^{12})_{2)a}$-Si-$((R^{11})_q(Q)_P)$- or



, where B is boron; R^2 in each separate case represents C_{1-10} alkyl, C_{3-10} cycloalkyl, or two or more R^2 can be combined, forming a cycloaliphatic ring; Q is a hydrolised link; R^{11} in each case independently represents hydrogen, alkyl, alkoxy, alkenyl, alkylamino or has the formula $((CR^{14}H)_rO)_n$-(NR^4)-$(CH_2)_0$-NH_2 under the condition that, at least (R^{11}) is a primary amine, representing the above mentioned; R^{12} in each case independently represents hydrogen, alkyl, aryl, alkoxy and can additionally contain one or several primary, secondary or tertiary amines; R in each separate case is hydrogen or alkyl; R^4 is hydrogen, C_{1-10} alkyl, C_{6-10} aryl or C_{7-10} alkaryl; a assumes values from 1 to 10; b assumes values from 0 to 1; m in each separate case is an integer equal to or greater than 1; p in each separate case assumes values from 1 to 3; q in each separate case is an integer assuming values from 1 to 2, where the sum of p and q on each silicon atom equals 3; n in each separate case is an integer assuming values from approximately 4 to approximately 400; o in each separate case is an integer assuming values from approximately 1 to approximately 9; and r in each separate case is an integer equal to 2 or 4, and (b) one or several monomers, oligomers, polymers or their mixtures, with olefin-type unsaturation, which can take part in free-radical polymerisation and

produced from acrylates and methacrylates, and (ii) bringing into contact the first surface of the membrane roof coating and the second surface of the object. The invention also relates to membrane roof coating and method of repairing it using the method given above.

EFFECT: method provides for obtaining extended, continuous, cost-effective and strong bonding between thermoplastic objects, characterised by low values of release of volatile organic compounds (VOC).

21 cl

RU 2361890 C2

RU 2361890 C2

Настоящее изобретение в общем случае относится к способу соединения субстрата, имеющего первую поверхность, и объекта, имеющего вторую поверхность. Способ является в особенности эффективным для соединения пленочных кровельных покрытий друг с другом, соединения пленочных кровельных покрытий с субстратами кровли и для соединения компонентов труб. Способ использует отверждаемую одно- или двухкомпонентную клеящую композицию, содержащую систему инициатора на основе борорганического комплекса и один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации.

Термопластичные полимеры широко используют для изготовления изделий, таких как пленочные кровельные покрытия. Из термопластичных полимеров изготавливают также и изделия, такие как трубы и трубопроводная арматура, для которых требуются хорошие коррозионная и химическая стойкость, малая масса и хорошая технологичность для использования при транспортировке газов, жидкостей, твердой фазы, суспензий и тому подобного в условиях действия давления или его отсутствия или же для предохранения чувствительных компонентов, таких как волоконная оптика или кабели. В этих областях применения зачастую требуется соединять между собой слои, трубы и/или другие объекты. Соединение изделий, изготовленных из термопластичного материала, можно осуществить при использовании механических способов, таких как использование резьбовых соединений, муфт, фланцев; химических способов, таких как склеивание с помощью растворителя; или при использовании термических способов, таких как соединение сплавлением.

Механические соединения в общем случае хорошо работают для изделий, таких как трубы небольшого диаметра и приложения, не включающие воздействия давления, но они не являются конкурентоспособными с точки зрения затрат или технически подходящими для труб большого диаметра и/или систем напорных трубопроводов.

Склеивание с помощью растворителя широко используют для некоторых термопластичных материалов, например для поливинилхлоридных труб и фитингов. Обычно при склеивании с помощью растворителя используют праймер или очиститель на основе растворителя для подготовки соединяемых поверхностей и систему компаунда для склеивания с помощью растворителя, которая включает растворитель (растворители) и смолу в сочетании с соединительной усиливающей прокладкой. Компаунды для склеивания с помощью растворителя могут быть использованы и без праймеров или очистителей, однако целостность соединения может быть поставлена под вопрос. Однако соединительные усиливающие прокладки ограничивают возможности по точности компоновки трубы и фитингов перед склеиванием. Для обеспечения получения приемлемого клеевого соединения для систем трубопроводов из поливинилхлорида и хлорированного поливинилхлорида вместе с системами компаундов на основе растворителей широко используют адгезионные праймеры. Однако праймеры высвобождают в окружающую среду вплоть до 650 граммов на один литр летучих органических соединений (VOC). Кроме того, прочность клеевого соединения может оказаться неудовлетворительной, и системы на основе растворителей не будут хорошо работать в случае многих термопластичных труб и фитингов, например полиолефинов.

В случае кровельных систем выбираемым материалом обычно являются поливинилхлорид (ПВХ) и полиолефины. Склеивание слоев в кровельной индустрии, главным образом, осуществляют по термическому способу, то есть проводят при использовании струйных воздушных сушилок. Использование ручных струйных воздушных сушилок является очень медленным способом и зачастую приводит к получению плохой герметизации, даже и тогда, когда материалы при надлежащей и экономически рентабельной герметизации могли бы противостоять интенсивным воздействиям факторов окружающей среды. К сожалению, данный подход не совсем

подходит для осложненных площадей, кромок и изгибов. Современные клеящие системы для материалов с низкой энергией поверхности, таких как полиэтилен и полипропилен (величины энергии поверхности в диапазоне от 16 до 30 мДж/м^2 при 24°C), не могут обеспечить надлежащее склеивание материалов. Однако клеевая герметизация, такая как заявляется в настоящем изобретении, могла бы быть использована для соединения швов, а также для размещения пленочных покрытий около мест гидроизоляции стыков, труб и других препятствий на кровле. Наличие клеящей системы, такой как та, что заявляется в настоящем изобретении, может улучшить целостность герметизирующего слоя, уменьшить потребность в операциях по нанесению праймера и очистителя и уменьшить трудовые затраты. Клеящая система изобретения обеспечивает получение высоких прочности, ударопрочности и гибкости, химической стойкости, простую и уникальную целостность соединения, минимальное долговременное техническое обслуживание и быстрое, легкое размещение при приклеивании простых кровельных слоев на осложненных изгибах.

В соответствии с этим существует потребность в способе получения протяженных, непрерывных, экономически рентабельных и прочных соединений между термопластичными, в особенности полиолефиновыми, изделиями, характеризующихся пониженными величинами выделения VOC, который является удобным и экономически рентабельным. Настоящее изобретение удовлетворяет данную потребность.

Настоящее изобретение описывает способ соединения субстрата, имеющего первую поверхность, и объекта, имеющего вторую поверхность, включающий стадии:

(i) нанесения эффективного количества отверждаемой клеящей композиции на первую поверхность субстрата, вторую поверхность объекта или на обе поверхности, где клей содержит

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации,

и

(ii) введение первой поверхности субстрата в контакт со второй поверхностью объекта.

Пленочное кровельное покрытие и объект независимо содержат металл, многослойный пластик, многослойный композит, термопластичный материал, термоотверждающийся материал или их комбинации.

Клеящий состав может представляеть собой однокомпонентный состав.

Дополнительно способ соединения субстрата и объекта может включать стадию воздействия на клей воздуха в течение периода времени, достаточного для развития когезионной прочности клея перед проведением стадии (ii), а также стадию, обеспечивающую, чтобы на первой и второй поверхностях, по существу, не имелось бы воды перед проведением стадии (i), или стадию, обеспечивающую, чтобы на первой и второй поверхностях, по существу, не имелось бы масла перед проведением стадии (i).

Еще один вариант реализации настоящего изобретения заключается в способе ремонта новых или существующих субстрата, объекта или соединения субстрат/объект, имеющих одну или несколько поверхностей, нуждающихся в ремонте, включающем стадии:

(i) нанесения эффективного количества отверждаемой одно- или двухкомпонентной клеящей композиции на поверхность (поверхности), нуждающуюся в ремонте, или на ремонтную заплату, или как на поверхность, нуждающуюся в ремонте, так и на ремонтную заплату, где клей содержит

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и

амина и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации,

и

(ii) приклеивание ремонтной заплаты к поверхности, нуждающейся в ремонте.

И еще один вариант реализации настоящего изобретения представляет собой субстрат, имеющий первую поверхность, приклеенную к объекту, имеющему вторую поверхность, где первую поверхность приклеивают ко второй поверхности при использовании эффективного количества отверждаемой одно- или двухкомпонентной клеящей композиции, где клей содержит:

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной полимеризации.

Инициатор на основе комплекса органоборана и амина можно описать формулой $B\text{-}(R^2)_3$,

где B представляет собой бор; а R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 могут объединяться с образованием циклоалифатического кольца. Предпочтительно R^2 представляет собой C_{1-4} алкил, еще более предпочтительо C_{2-4} алкил, а наиболее предпочтительно C_{3-4} алкил. В числе предпочтительных органоборанов находятся триэтилборан, триизопропилборан и три-н-бутилборан.

Амин может представлять собой первичный амин; вторичный амин; полиамин, включающий первичный или вторичный амины или тот и другой; аммиак; полиоксиалкиленамины; продукт реакции между диамином и бифункциональным соединением, содержащим фрагменты, которые вступают в реакцию с амином, где продукт реакции имеет концевые аминогруппы; ариламины; гетероциклические амины; соединение, включающее амидиновый компонент в структуре; алифатические гетероциклы, содержащие в гетероциклическом кольце, по меньшей мере, один вторичный атом азота, где гетероциклическое соединение также может содержать в гетероцикле один или более дополнительных вторичных или третичных атомов азота, атомов кислорода, атомов серы или же двойных связей; алициклические соединения, имеющие один или несколько заместителей, связанных с алициклическим кольцом, содержащих аминный фрагмент; сопряженные имины или их смесь.

И в еще одном варианте реализации настоящего изобретения клеящая композиция дополнительно содержит эффективное количество изоцианатсодержащего соединения; одного или нескольких неполимеризованных или частично полимеризованных соединений, содержащих гетероциклические звенья с раскрывающимся циклом, и необязательно катализатор на основе кислоты Льюиса, способный инициировать полимеризацию соединения, содержащего гетероциклические звенья; одного или нескольких соединений, выбираемых из олигомера или форполимера, имеющих в основной цепи силоксановые группы и реакционно-способные фрагменты, способные принимать участие в полимеризации; одного или нескольких соединений, выбираемых из олигомера или форполимера, имеющих силоксановые группы в своих основных цепях, которые содержат фрагмент, который под воздействием влаги образует кислоту, способную разлагать комплекс органоборана и амина; или их смеси.

Подходящими для настоящего изобретения являются любые субстрат и объект, способные к образованию соединения. В особенности подходящими для настоящего изобретения являются пленочные покрытия, соединенные друг с другом (например, пленочные кровельные покрытия), пленочные покрытия, соединенные с субстратом

(например, кровельным материалом), или трубы, соединенные друг с другом или же с трубопроводной арматурой.

Пленочные покрытия, такие как пленочные кровельные покрытия, могут содержать различные термопластичные полимеры, описанные выше, и их можно получать из смесей таких полимеров. Примеры таких пленочных покрытий продемонстрированы в работе WO 03/033585 (PCT/US02/27968) и в работе WO 00/69965 (PCT/US00/13359).

В особенности подходящим для использования в настоящем изобретении является полиэтилен, предпочтительно, полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП), полиэтилен высокой плотности (ПЭВП), сшитый полиэтилен (PEX). Полиэтилен может представлять собой гомополимер, сополимер с альфа-олефином или их смесь. Смеси полиэтилена могут включать смесь между полиэтиленом, заполимеризованным по способу Циглера-Натта, и металлоценовым полиэтиленом, такую как та, что описывается в работе USP 5844045. Предпочтительными альфа-олефинами являются C_3-C_{20} альфа-олефины, более предпочтительно, пропилен, 1-бутен, метил-4-пентен, 1-гексен и 1-октен. В настоящем изобретении подходящими являются также и этилен/альфа-олефин/диеновые полимеры. Их обычно называют EPDM. Диеном может быть любой из тех, которые эффективно интерполимеризуются совместно с этиленом и альфа-олефином, хотя предпочтительным является этилиденнорборнен.

Способы получения полиэтилена являются хорошо известными и включают использование различных методик полимеризации, в том числе способов свободно-радикальной полимеризации при высоком давлении, растворных способов, суспензионных способов и газофазных способов. Подходящими являются растворные способы, такие как те, которые описываются в работе USP 4076698. В работе USP 4076698 описывают гетерогенно разветвленный полиэтилен, характеризующийся относительно широким молекулярно-массовым распределением (ММР). Системы катализаторов для различных способов полимеризации включают технологию катализатора Циглера-Натта, такую как та, что демонстрируется в работе USP 4076698, но также включают и технологию катализатора с одним активным центром, такую как та, что описывается в работах USP 3645992 и 5064802 (технология катализатора с ограничением по геометрии). Технология, описанная в работе USP 3645992, в результате приводит к получению гомогенно разветвленного линейного полиэтилена, характеризующегося очень узким ММР. Технология катализатора из работы USP 5064802 в случае ее использования в непрерывном способе полимеризации в результате приводит к получению по существу линейного полиэтилена (характеризующегося уровнями содержания длинноцепных разветвлений в диапазоне 0,01-3 длинноцепных разветвлений на 1000 атомов углерода, но также характеризующегося и очень узким ММР). Технология другого (металлоценового) катализатора включает ту, что описывается в работах USP 5026798 и 5055438. Примеры по существу линейного полиэтилена можно обнаружить в работах USP 5272236; 5278272 и 5665800. Все процитированные патенты Соединенных Штатов во всей своей полноте, таким образом, включаются в настоящий документ для справки. Предпочтительный полиэтилен описывается в находящейся на рассмотрении заявке США с регистрационным номером 10/222273, включаемой в настоящий документ для справки.

Предпочтительно можно использовать полиэтилен с пониженной вязкостью, например, для литьевого формования. Скорость течения расплава (MFR) полиэтилена с пониженной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении, в общем случае равна или больше 1 грамм/10 минут (г/10 мин), предпочтительно равна или больше 2 г/10 мин, более предпочтительно равна или больше 5 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или больше 10 г/10 мин. Скорость течения расплава полиэтилена с пониженной вязкостью, подходящего для использования в настоящем

изобретении, в общем случае равна или меньше 1000 г/10 мин, предпочтительно равна или меньше 500 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или меньше 50 г/10 мин. Если не будет оговорено другого, то скорость течения расплава смол на основе ПЭ с пониженной вязкостью определяют в соответствии с документом ASTM D 1238 при 190°C и при прилагаемой нагрузке 2,16 килограмма (кг).

В альтернативном варианте предпочтительно можно использовать полиэтилен с повышенной вязкостью, например, для раздувного формования, центробежного формования и экструдирования. Величина MFR полиэтилена с повышенной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении, в общем случае равна или больше 0,1 г/10 мин, предпочтительно равна или больше 0,2 г/10 мин, более предпочтительно равна или больше 0,3 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или больше 0,4 г/10 мин. Скорость течения расплава полиэтилена с повышенной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении при экструдировании, в общем случае равна или меньше 2 г/10 мин, предпочтительно равна или меньше 1 г/10 мин, более предпочтительно равна или меньше 0,8 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или меньше 0,6 г/10 мин. Скорость течения расплава ПЭ с повышенной вязкостью определяют в соответствии с документом ASTM D 1238 при 190°C и при прилагаемой нагрузке 5 кг.

Подобным же образом, при использовании изобретения можно склеивать и функционализованные полимеры. Данные функционализованные полимеры включают полиолефины, привитые с использованием малеинового ангидрида, полимеры, функционализованные группами карбоновой кислоты, такие как сополимеры этилена/акриловой кислоты и этилена/метакриловой кислоты, и иономеры, полученные из них.

Полипропилен, подходящий для использования в данном изобретении, является хорошо известным в литературе, и его можно получить в соответствии с известными методиками. В общем случае полипропилен находится в изотактической форме, хотя также возможно использование и других форм (например, синдиотактической или атактической). Полипропилен, используемый в настоящем изобретении, предпочтительно является гомополимером полипропилена или сополимером, например статистическим или блочным сополимером пропилена и альфа-олефина, предпочтительно C_2 или C_4-C_{20} альфа-олефина. Альфа-олефины, предпочтительные для составления сополимера пропилена и альфа-олефина, включают этилен, 1-бутен, 4-метилпентен, 1-гексен и 1-октен. Звено альфа-олефина присутствует в полипропилене настоящего изобретения в количестве, равном или меньшем 20 мольных процентов, предпочтительно равном или меньшем 15 процентов, еще более предпочтительно равном или меньшем 10 процентов, а наиболее предпочтительно равном или меньшем 5 мольных процентов.

Предпочтительным полипропиленом является изотактический полипропилен, характеризующийся высокой степенью кристалличности. Предпочтительный способ определения степени кристалличности в полипропилене представляет собой способ дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В соответствии с определением в настоящем документе высокая степень кристалличности, установленная по методу ДСК, составляет, по меньшей мере, 40 массовых процентов, более предпочтительно, по меньшей мере, 50 массовых процентов, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 62 массовых процента, еще более предпочтительно, по меньшей мере, 64 массовых процента, а наиболее предпочтительно, по меньшей мере, 68 массовых процентов, при расчете на массу полипропилена. Степень кристалличности полипропилена, определенная по методу ДСК, меньше или равна 100 массовым процентам, предпочтительно меньше или равна 90 массовым процентам, более предпочтительно меньше или равна 80 массовым процентам, а наиболее предпочтительно меньше или равна 70 массовым процентам, при расчете на массу полипропилена.

Предпочтительным полипропиленом является полипропилен, полученный по реакции сочетания. Для цели прохождения реакции сочетания полипропилен вводят в реакцию с полифункциональным соединением, которое способно принимать участие в реакциях внедрения в связи углерод-водород. Соединения, имеющие, по меньшей мере, две функциональные группы, способные внедряться в связи углерод-водрод в группах CH, CH_2 или CH_3, как алифатических, так и ароматических, полимерной цепи, в настоящем документе называются агентами реакции сочетания. Предпочтительным агентом реакции сочетания является поли(сульфонилазид), более предпочтительно бис(сульфонилазид). Примеры поли(сульфонилазидов), подходящих для использования в изобретении, описываются в работе WO 99/10424. Предпочтительные поли(сульфонилазиды) включают 4,4'-оксибис(сульфонилазидо)бензол, 2,7-нафталинбис(сульфонилазидо), 4,4'-бис(сульфонилазидо)бифенил, 4,4'-дифенилэфирбис(сульфонилазид) на основе простого эфира и бис(4-сульфонилазидофенил)метан и их смеси.

Специалист в соответствующей области знает, что эффективное количество агента реакции сочетания зависит от выбранного агента реакции сочетания и средней молекулярной массы полипропилена. Обычно, чем меньше молекулярная масса полипропилена, тем больше требуется агента реакции сочетания. Эффективное количество агента реакции сочетания представляет собой количество, достаточное для получения в результате прочности расплава, надлежащей для формования трубы и/или фитингов, но меньшее сшивающего количества. В общем случае эффективное количество поли(сульфонилазида) при проведении реакции сочетания равно или больше 50 частей на миллион частей (ч./млн.), предпочтительно равно или больше 75 ч./млн., более предпочтительно равно или больше 100 ч./млн., а наиболее предпочтительно равно или больше 150 ч./млн. (масс.), при расчете на массу полипропилена. Образования сшитого полипропилена необходимо избегать, поэтому количество бис(сульфонилазида) ограничивают количеством, равным или меньшим 2000 ч./млн., предпочтительно равным или меньшим 1500 ч./млн., а более предпочтительно равным или меньшим 1300 ч./млн. (масс.), при расчете на массу полипропилена.

Предпочтительно можно использовать полипропилен с пониженной вязкостью, например, для литьевого формования. Величина MFR полипропилена с пониженной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении, в общем случае равна или больше 1 г/10 мин, предпочтительно равна или больше 5 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или больше 10 г/10 мин. Скорость течения расплава полипропилена с пониженной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении при литьевом формовании, в общем случае равна или меньше 50 г/10 мин, предпочтительно равна или меньше 40 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или меньше 35 г/10 мин. Если только не будет оговорено другого, то скорость течения расплава полипропилена определяют в соответствии с документом ASTM D 1238 при 230°C и при прилагаемой нагрузке 2,16 кг.

В альтернативном варианте предпочтительно можно использовать полипропилен с повышенной вязкостью, например, для раздувного формования, центробежного формования и экструдирования. Величина MFR полипропилена с повышенной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении, в общем случае равна или больше 0,1 г/10 мин, предпочтительно равна или больше 0,2 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или больше 0,5 г/10 мин. Скорость течения расплава полипропилена с повышенной вязкостью, подходящего для использования в настоящем изобретении, в общем случае равна или меньше 10 г/10 мин, предпочтительно равна или меньше 5 г/10 мин, а наиболее предпочтительно равна или меньше 1 г/10 мин.

Клей для соединения субстрата и объекта настоящего изобретения может являться однокомпонентной отверждаемой композицией или двухкомпонентной отверждаемой

композицией в том смысле, в котором данные термины известны на современном уровне техники. Однокомпонентная клеящая композиция будет содержать эффективное количество инициатора на основе стабилизированного комплекса органоборана и амина и полимеризуемый мономер. Двухкомпонентная клеящая композиция будет содержать в одном компоненте эффективное количество инициатора на основе стабилизированного комплекса органоборана и амина, а в другом компоненте - полимеризуемый мономер. Такие клеи известны на современном уровне техники, смотрите работы USP 5106928; 5286821; 5310835; 5376746; 5539070; 5690780; 5691,065; 5616796; 5621143; 5681910; 5686544; 5718977; 5795657; 5686544 и заявки USP с регистрационными номерами 09/466321; 10/012629; 10/095326 и 10/377440.

Органоборан, используемый в комплексе, представляет собой триалкилборан или алкилциклоалкилборан. Предпочтительно такой боран описывается формулой

$B\text{-}(R^2)_3$,

где B представляет собой бор; а R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца. Предпочтительно R^2 представляет собой C_{1-4} алкил, еще более предпочтительно C_{2-4} алкил, а наиболее предпочтительно C_{3-4} алкил. В числе предпочтительных органоборанов находятся триэтилборан, триизопропилборан и три-н-бутилборан.

Амины, используемые для образования комплекса с органоборановым соединением, могут являться любыми амином или смесью аминов, которые образуют комплекс с органобораном и комплекс с которыми способен разлагаться при воздействии агента, разлагающего комплекс. Желательность использования конкретного амина в комплексе амин/органоборан можно рассчитать, исходя из разницы энерги между комплексом кислота Льюиса-основание и суммой энергий изолированных кислоты Льюиса (органоборана) и основания (амина), известной под наименованием энергии связи. Чем более отрицательной будет энергия связи, тем более стабильным будет комплекс.

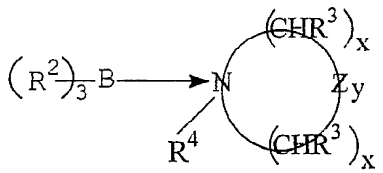
Предпочтительные амины включают первичные амины; вторичные амины; полиамины, включающие первичный или вторичный амины или тот и другой; аммиак; полиоксиалкиленамины; продукт реакции между диамином и бифункциональным соединением, содержащим звенья, которые вступают в реакцию с амином, где продукт реакции имеет концевые аминогруппы; ариламины; гетероциклические амины; соединения, включающие амидиновый компонент в структуре; алифатические гетероциклы, содержащие в гетероциклическом кольце, по меньшей мере, один вторичный атом азота, где гетероциклическое соединение в гетероцикле также может содержать один или несколько дополнительных вторичных или третичных атомов азота, атомов кислорода, атомов серы или же двойных связей; алициклические соединения, имеющие один или несколько заместителей, связанных с алициклическим кольцом, содержащих аминный фрагмент; сопряженные имины или их смесь.

Наиболее предпочтительные амины выбирают из группы аминов, включающих амидиновый компонент в структуре; алифатических гетероциклов, содержащих в гетероциклическом кольце, по меньшей мере, один атом азота, где гетероциклическое соединение также может содержать в гетероцикле один или несколько атомов азота, атомов кислорода, атомов серы или двойных связей; алициклического соединения, имеющего заместитель, связанный с кольцом, содержащий аминный фрагмент, где алициклическое соединение может иметь второй заместитель, который может содержать один или несколько атомов азота, кислорода или серы и/или одну или две двойных связи; первичных аминов, которые в дополнение к первичному амину имеют одну или несколько акцептирующих водородную связь групп простого эфира, простого полиэфира, простого тиоэфира или галогена, где между первичным амином и группой, акцептирующей водородную связь, имеется алкиленовая цепь, содержащая,

по меньшей мере, два атома углерода, и сопряженных иминов. Например, комплекс органоборана и первичного амина описывается формулой

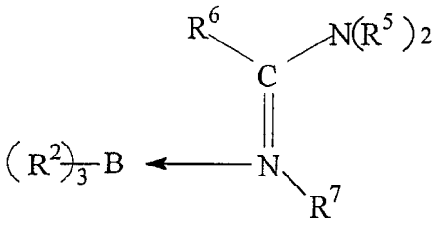
$(R^2)_3$-B←$NH_2(CH_2)_b$-$(C(R^1)_2)_a$-X;

комплекс органоборана и гетероциклического амина описывается формулой



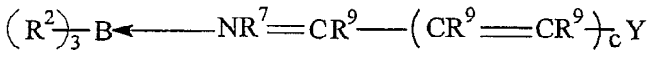
;

комплекс органоборана и амидина описывается формулой



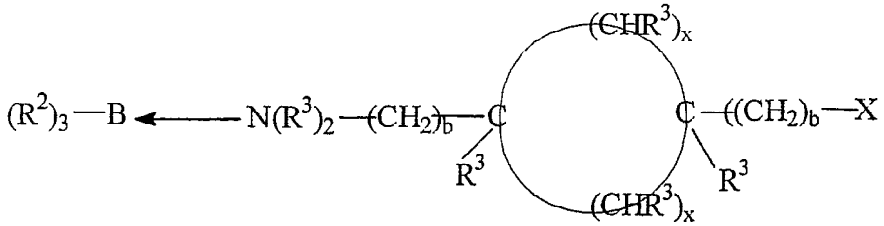
;

комплекс органоборана и сопряженного имина описывается формулой



;

и комплекс с аминозамещенным алициклическим соединением описывается формулой



где

B представляет собой бор;

R^1 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил или C_{3-10} циклоалкил;

R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 могут объединяться с образованием структуры циклоалифатического кольца;

R^3 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил или образует двойную связь с R^3 или R^4 соседнего атома;

R^4 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, C_{6-10} арил или C_{6-10} алкарил;

R^5 и R^6 отдельно в каждом случае представляют собой водород,

C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, $N(R^4)_2$, где R^7 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или же два или более чем

два R^5, R^6 и R^7 в любой комбинации можно объединять с получением циклической структуры, которая может быть структурой с единичным кольцом или структурой с несколькими кольцами, и циклическая структура может содержать один или несколько атомов азота, кислорода или же иметь ненасыщенность в циклической структуре;

R^9 независимо в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил или C_{3-10} циклоалкил, Y, $-(C(R^9)_2-(CR^9{=}CR^9)_c-Y$, или два или более чем два R^9 можно объединять с получением циклической структуры, или же один или несколько R^9 могут образовывать циклическую структуру с Y при том условии, что циклическая структура будет сопряженной по отношению к двойной связи иминного атома азота;

R^{10} отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил или $-(C(R^1)_2)_d-W$;

W отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} алкил или X;

X представляет собой OR^{10}, SR^{10} или галоген;

Y независимо в каждом случае представляет собой водород, SR^4, $N(R^4)_2$, OR^4, $C(O)OR^4$, галоген или алкиленовую группу, которая образует циклическое кольцо с R^7 или R^9;

Z отдельно в каждом случае представляет собой кислород или $-NR^4$;

a отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 10;

b отдельно в каждом случае равно 0 или 1 при том словии, что сумма a и b должна быть равна величине в диапазоне от 2 до 10;

c отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 10;

d отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 4;

x отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 10 при том условии, что совокупная величина для всех случаев наличия x равна величине в диапазоне от 2 до 10; и

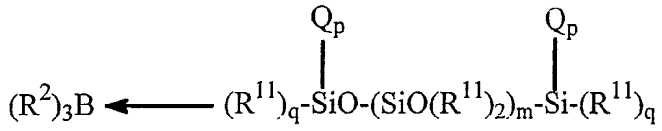
y отдельно в каждом случае равно 0 или 1.

В еще одном предпочтительном варианте реализации амин дополнительно содержит силоксан, то есть имеет место аминосилоксан. Возможно использование любого соединения, содержащего как аминное, так и силоксановое элементарные звенья, где амин характеризуется достаточной величиной, описанной в настоящем документе ранее энергии связи с органобораном. Предпочтительно силоксановое звено будет давать возможность данному компоненту принимать участие в полимеризации силоксановых мономеров, олигомеров и/или полимеров. Силоксансодержащими мономерами, олигомерами и/или полимерами могут быть любые соединения, которые содержат кремний. Предпочтительно силоксановое соединение содержит реакционно-способную функциональность. Предпочтительные реакционно-способные функциональности включают гидрид, ненасыщенность олефинового типа, гидроксил и гидролизуемые звенья, которые гидролизуются с образованием силанольного звена. Клеящая композиция дополнительно может содержать катализатор полимеризации одного или нескольких соединений, олигомеров или форполимеров, включающих силоксановую основную цепь и реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации.

Предпочтительные аминосилоксаны описываются одной из формул:

$(R^2)_3-B{\leftarrow}NH_2(CH_2)_b-(C(R^{12})_2)_a-Si-((R^{11})_q(Q)_p)-$

или



где

B представляет собой бор;

R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или же два или более чем два R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца;

Q представляет собой гидролизуемое звено;

R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или описывается формулой $((CR^{14}H)_rO)_n$-(NR^4)-$(CH_2)_o$-NH_2 при том условии, что, по меньшей мере, $(R^{11})'$ является первичным амином, представляя собой то, что указано;

R^{12} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, арил, алкокси и дополнительно может содержать один или несколько первичных, вторичных или третичных аминов;

R^{14} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил;

R^4 представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{6-10} арил или C_{7-10} алкарил;

a представляет собой число в диапазоне от 1 до 10;

b представляет собой число в диапазоне от 0 до 1;

m отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 1 или более;

p отдельно в каждом случае представляет собой число в диапазоне от 1 до 3;

q отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 2, где сумма p и q на каждом атоме кремния равна 3;

n отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 4 до 400;

o отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 9; и

r отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 2 или 4.

Полимеризуемые соединения, которые можно использовать в клеящих композициях изобретения, включают любые мономеры, олигомеры, полимеры или их смеси, которые имеют ненасыщенность олефинового типа, которая может полимеризоваться по механизму свободно-радикальной полимеризации. Такие соединения являются хорошо известными специалистам в соответствующей области, и они описываются в работе USP 3275611. В числе предпочтительных классов соединений, имеющих ненасыщенность олефинового типа, находятся мономеры, олигомеры, полимеры и их смеси, полученные из акрилатов и метакрилатов, и один или несколько мономеров, олигомеров или полимеров, включающих силоксановую основную цепь и содержащих акрилатные функциональные звенья. Наиболее предпочтительные акрилатные и метакрилатные соединения включают метилакрилат, этилакрилат, 2-гидроксиэтилакрилат, 4-гидроксиэтилакрилат, 2-карбоксиэтилакрилат, этиленгликольметилэфиракрилат на основе простого эфира, 2,2,2-трифторэтилакрилат, метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат, изоборнилметакрилат, тетрагидрофурфурилметакрилат и циклогексилметилметакрилат.

В некоторых вариантах реализации клеящие композиции изобретения дополнительно могут содержать эффективное количество соединения, которое обладает реакционной способностью по отношению к амину, для того чтобы высвобождать органоборан в целях инициирования полимеризации (агент, разлагающий комплекс). Соединение, обладающее реакционной способностью по

отношению к амину, высвобождает органоборан в результате прохождения реакции с амином, тем самым, удаляя органоборан из химического соединения с амином. Желательными соединениями, обладающими реакционной способностью по отношению к амину, являются такие вещества, которые легко могут образовывать продукты реакции с аминами при комнатной или более низкой температуре, а более предпочтительно при комнатной температуре в диапазоне от 20°C до 22°C, что позволяло бы получить композицию, которую в общем случае легко можно было бы использовать и отверждать в условиях окружающей среды. Общие классы таких соединений включают кислоты, альдегиды, изоцианаты, хлорангидриды, сульфонилхлориды, их смеси. В одном варианте реализации предпочтительными соединениями, обладающими реакционной способностью по отношению к аминам, являются кислоты. Возможно использование кислот как Бренстеда, так и Льюиса. Автор Pocius в патенте США номер 5718977 описывает предпочтительные кислотные соединения в столбце 9, в строках от 1 до 15. Наиболее предпочтительными кислотами являются акриловая кислота и метакриловая кислота.

В еще одном предпочтительном варианте реализации клеящие композиции настоящего изобретения дополнительно содержат эффективное количество изоцианатсодержащего соединения (агента, разлагающего комплекс), которое обладает реакционной способностью по отношению к входящему в комплекс амину, с целью высвобождения органоборана и инициирования полимеризации. Соединение, обладающее реакционной способностью по отношению к амину, высвобождает органоборан в результате вступления в реакцию с амином, тем самым, удаляя органоборан из химического соединения с амином. Изоцианатсодержащие соединения вступают в реакцию с амином, присутствующим в композиции, с образованием мочевиновой, полимочевиновой или полиуретан/мочевиновой фазы. При использовании избыточного количества изоцианатсодержащего соединения в получающемся в результате продукте будет присутствовать незначительное количество свободного амина, или он будет отсутствовать вовсе. В результате устранения присутствия свободного амина предотвращается возникновение пластифицирующего действия амина. Кроме того, присутствующие мочевина или полимочевина улучшают термостойкость получающегося в результате продукта.

Изоцианатсодержащее соединение (в случае его использования) может являться любым изоцианатным соединением, которое будет разлагать комплекс органоборана и амина. Предпочтительно изоцианат представляет собой полиизоцианат, номинально содержащий 2 или более чем 2 изоцианатных звена на одно соединение. Подходящие для использования изоцианатные соединения описываются в работе USP 5872197. В числе более предпочтительных изоцианатсодержащих соединений находятся полимерные варианты метилендифенилдиизоцианата, изофорондиизоцианата, гексаметилендиизоцианата, толуилендиизоцианата, изомеров или бисизоцианатометилциклогексана, тетраметилксилилдиизоцианата.

Предпочтительно количество мочевины или полимочевины, присутствующих в получающемся в результате заполимеризованном продукте, составляет 5 массовых процентов или более, более предпочтительно 10 процентов или более, а наиболее предпочтительно 15 процентов или более. Предпочтительно количество полимочевины, присутствующей в получающемся в результате заполимеризованном продукте, составляет 50 процентов или менее, более предпочтительно 45 процентов или менее, а наиболее предпочтительно 40 процентов или менее. Процентом содержания мочевины обозначают массовый процент содержания мочевина/уретановой фазы в конечном продукте. В общем случае его можно определить в результате складывания массы изоцианата и амина (и любых других присутствующих соединений, обладающих реакционной способностью по отношению к изоцианату) и деления данной суммы на совокупную массу ингредиентов.

В еще одном варианте реализации клей представляет собой двухкомпонентный

отверждаемый клей, включающий первый компонент, содержащий полимеризуемое соединение, способное принимать участие в свободно-радикальной полимеризации, и второй компонент, содержащий комплекс органоборана и амина и одно или несколько неполимеризованных или частично полимеризованных соединений, содержащих гетероциклические звенья с раскрывающимся циклом. В предпочтительном варианте реализации полимеризацию с раскрытием цикла для гетероциклических соединений инициируют в результате введения гетероциклических соединений в контакт с катализатором на основе кислоты Льюиса. Два компонента могут быть смешиваемыми, частично смешиваемыми или несмешиваемыми. В предпочтительном варианте реализации полимеризуемая композиция содержит две фазы - одну, основой которой являются соединения, которые полимеризуются по олефиновым связям, и вторую, которая полимеризуется в результате прохождения для гетероциклического звена 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 отдельные фазы или представляют собой взаимопроникающие сетки двух различных полимеров. Две области могут быть химически связанными друг с другом, если композиция будет включать сшивающее соединение.

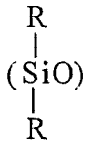
Соедиение, содержащее гетероциклическое звено с раскрывающимся циклом, может являться любыми мономером, олигомером или форполимером, содержащим гетероциклическое звено, способное подвергаться реакции раскрытия цикла и принимать участие в полимеризации. Гетероатом в гетероциклическом звене предпочтительно представляет собой атом азота, кислорода или серы, при этом предпочтительными являются атомы азота и кислорода, а наиболее предпочтительным является атом кислорода. Предпочтительно гетероциклическое звено представляет собой 3-членное кольцо. Предпочтительными гетероциклическими звеньями являются оксирановое и азиридиновое звенья, при этом наиболее предпочтительными являются оксирановые звенья. Примерами таких оксирансодержащих веществ являются простой диглицидиловый эфир бисфенола А, трис-2-3-эпоксипропилизоцианурат, простой тетрафенилолэтанглицидиловый эфир, сополимер поли(простой фенилглицидиловый эфир-формальдегид), сополимер поли(простой фенилглицидиловый эфир-дициклопентадиен) и простой триметилолпропантриглицидиловый эфир, любое другое глицидилмодифицированное алифатическое оксирансодержащее вещество, тетраглицидилметиленанилин, поли(диметилсилоксан), модифицированный с использованием простого глицидилового эфира, и любые другие простой глицидиловый эфир, сложный глицидиловый эфир или глицидиламин. В соответствии с использованием в настоящем документе азиридин обозначает трехчленное кольцо, содержащее в кольце атом азота. Примерами подходящих для использования азиридинсодержащих молекул являются триметилолпропантрис[2-метил-1-азиридинпропионат], пентаэритриттрис[3-(1-азиридинил)пропионат], 2,4,6-трисазиридин-1-ил(1,3,5)триазин, 2,3-дифенилазиридин и 1-бутирилазиридин.

Клеящие композиции настоящего изобретения могут содержать одно или несколько соединений, олигомеров или форполимеров, включающих силоксановую основную цепь и реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации, и необязательно катализатор полимеризации одного или нескольких соединений, олигомеров или форполимеров, включающих силоксановую основную цепь и реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации.

В альтернативном варианте клей, подходящий для использования в настоящем изобретении, представляет собой однокомпонентную композицию, содержащую комплекс органоборана и амина; один или несколько мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободно-радикальной

полимеризации; и соединение, которое имеет силоксановые группы в своей основной цепи и содержит звено, которое при воздействии влаги высвобождает кислоту, способную разлагать комплекс органоборана и амина. Данную композицию можно заполимеризовать в результате воздействия на композицию атмосферной влаги в таких условиях, когда часть композиции будет разлагаться с образованием кислоты, которая будет вызывать расщепление комплекса органоборана и амина и инициирование полимеризации.

Подходящие для использования в данном изобретении соединения, олигомеры или форполимеры, включающие силоксановую основную цепь и реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации, включают любые соединение, олигомер или форполимер, содержащие в основной цепи силоксановые элементарные звенья и которые имеют реакционно-способные группы, которые могут полимеризоваться в разумных условиях проведения реакции. В соответствии с использованием в настоящем документе олигомер обозначает несколько идентифицируемых химических элементарных звеньев, связанных друг с другом при помощи реакционно-способных звеньев. Олигомер можно рассматривать в качестве небольшого полимера, содержащего только несколько элементарных звеньев, например димера, тримера, тетрамера или пентамера. Мер используют для обозначения одного из основных идентифицируемых химических элементарных звеньев олигомера или полимера, и зачастую он представляет собой остаток соединения или соединений, из которых получили олигомер или полимер. Форполимер обозначает соединения, содержащие несколько основных идентифицируемых химических элементарных звеньев, которые составляют полимер, то есть несколько меров, которые также имеют реакционно-способные группы, которые делают возможным участие соединений в дальнейших реакциях. На практике форполимер представляет собой смесь полимеров, содержащих переменные количества основных идентифицируемых химических элементарных звеньев полимера, и он может содержать определенное количество олигомеров. Термин «включающий силоксановую основную цепь» в настоящем документе обозначает то, что основная цепь соединений, олигомеров и/или полимеров содержит основные идентифицируемые химические элементарные звенья, содержащие в основной цепи силикон и атомы кислорода. Предпочтительно основные идентифицируемые химические элементарные звенья силоксана описываются формулой



где R отдельно в каждом случае представляет соой водород, алкил, алкенил, арил, алкарил или аралкил, содержащий вплоть до 20, предпочтительно вплоть до 8, атомов углерода, и, если R не равен водороду, то тогда он дополнительно может содержать одно или несколько реакционно-способных звеньев, способных принимать участие в полимеризации. Термин «реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации», обозначает любые звенья, которые вступают в реакцию друг с другом или с другими реакционно-способными звеньями с образованием олигомеров, форполимеров или полимеров. Примеры предпочтительных реакционно-способных звеньев, способных принимать участие в полимеризации, включают винильные звенья, гидролизуемые звенья, гидроксильные звенья, гидриды, изоцианатные звенья, амины или в случае циклических силоксанов реакционно-способную концевую группу, образованную в результате раскрытия цикла. Более предпочтительно реакционно-способные звенья, способные принимать участие в полимеризации, включают винильные звенья, гидролизуемые звенья, гидроксильные звенья, гидриды. Если на одну реакционно-способную

кремнийсодержащую группу приходятся два или более чем два реакционно-способных звена, способных принимать участие в полимеризации, то они могут быть одинаковыми или различными.

Один класс силоксановых полимеров, которые являются подходящими для использования в практике данного изобретения, включает винилфункционализованные силоксаны, которые дополнительно можно полимеризовать по механизмам свободно-радикальной реакции или реакции присоединения. Винилфункционализованные силоксаны включают соединения, олигомеры и форполимеры, которые содержат в основной цепи силоксановые элементарные звенья и содержат полимеризуемые олефиновые звенья. Винилфункционализованные силоксаны в основной цепи могут содержать гидрокарбиленовые и/или фторкарбиленовые элементарные звенья.

Еще одним классом силоксансодержащих соединений, олигомеров или форполимеров, подходящих для использования в данном изобретении, являются силоксаны, имеющие концевые силанольные группы или гидролизуемые группы, которые при воздействии влаги образуют силанольные группы. При наличии катализатора концевые силанольные группы в силоксановых цепях для соединений, олигомеров или форполимеров делают возможным прохождение реакции по механизму конденсации. Данные реакции протекают при комнатной температуре или в однокомпонентной или в двухкомпонентной полимеризационной системе. Данная реакция протекает при комнатной температуре в присутствии катализаторов силанольной конденсации. Катализаторы силанольной конденсации являются хорошо известными на современном уровне техники.

Клеящие композиции, кроме того, могут содержать дополнительные добавки, такие как загустители, предпочтительно полиметилметакрилат, характеризующийся молекулярной массой в диапазоне от средней до высокой (от 10000 до 1000000); эластомерный материал, такой как хлорированный или хлорсульфированный полиэтилены, блок-сополимеры стирола и сопряженных диенов и некоторые смолы на основе привитых сополимеров, такие как частицы, которые содержат каучуковое или каучукоподобное ядра или сетки, которые окружают относительно жесткие оболочки, при этом данные материалы зачастую называют полимерами со структурой «ядро-оболочка»; сшиватели, пероксиды; ингибиторы; красители; наполнители; растворители и тому подобное. Клеящая композиция также может содержать и реакционно-способный или нереакционно-способный разбавитель для уравновешивания объемов двух компонентов композиции в целях получения коммерчески приемлемого объемного соотношения между двумя компонентами. Желательным также может оказаться и добавление растворителей, таких как метилэтилкетон, этилацетат, пропилацетат и метиленхлорид, для того, чтобы улучшить смачивание и/или сбалансировать летучесть так, чтобы испарение было бы оптимизировано без использования веществ, которые были бы чрезмерно вредными.

Перед соединением субстрата и объекта соединяющиеся поверхности можно подвергнуть обработке по способам, таким как использующие коронный разряд, пламя, сульфирование, плазму. Однако в настоящем изобретении обработка поверхности для соединяющихся поверхностей перед проведением соединения может и не потребоваться.

Подходящим является любой объект, который обеспечивает наличие площади поверхности, подходящей для того, чтобы сделать возможным соединение объекта и субстрата в соответствии со способом настоящего изобретения. Например, субстратом может быть полная поверхность пленочного кровельного покрытия или ремонтная заплата, которые можно присоединять к кровле, нуждающейся в ремонте. Необходимо понимать, что материалы взаимозаменяющим образом можно рассматривать в качестве или объекта, или субстрата, и такому обозначению не предполагается придавать какое-либо значение. Например, при приклеивании к

пленочному покрытию кровлю можно рассматривать или в качестве субстрата, или в качестве объекта.

Предпочтительно клеящие композиции настоящего изобретения характеризуются величинами выделения VOC, равными или меньшими 650 граммов на один литр (г/л), предпочтительно равными или меньшими 520 г/л, более предпочтительно равными или меньшими 510 г/л, еще более предпочтительно равными или меньшими 490 г/л, еще более предпочтительно равными или меньшими 400 г/л, еще более предпочтительно равными или меньшими 285 г/л, еще более предпочтительно равными или меньшими 270 г/л, еще более предпочтительно равными или меньшими 250 г/л, а наиболее предпочтительно равными или меньшими 17 г/л.

Предполагается, что при использовании способа настоящего изобретения субстрат будет оставаться приклеенным (то есть, что не будет происходить разрушения клеевого соединения) к объекту в течение, по меньшей мере, тридцати лет. В случае кровельных систем это соответствует тому, что пленочное покрытие, как предполагается, будет приклеенным к кровле в течение, по меньшей мере, 30 лет в атмосферных условиях (температура в диапазоне от -40°C до 90°C, а относительная влажность в диапазоне 0-100 процентов).

Несмотря на то, что для иллюстрации принципов изобретения были продемонстрированы и подробно описаны конкретные варианты реализации изобретения, необходимо понимать, что без отклонения от таких принципов изобретение может быть реализовано на практике и по-другому.

Формула изобретения

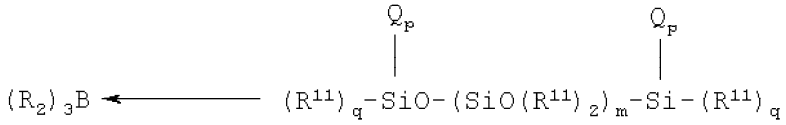
1. Способ соединения пленочного кровельного покрытия, имеющего первую поверхность, и объекта, имеющего вторую поверхность, включающий стадии:

(i) нанесения эффективного количества отверждаемой клеящей композиции на первую поверхность пленочного кровельного покрытия, вторую поверхность объекта или на обе поверхности, где клей содержит

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина, имеющего структуру

$(R^2)_3\text{-}B\leftarrow NH_2(CH_2)_b\text{-}(C(R^{12})_2)_a\text{-}Si\text{-}((R^{11})_q(Q)_p)\text{-}$

или



где B представляет собой бор;

R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца;

Q представляет собой гидролизуемое звено;

R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или описывается формулой $((CR^{14}H)_rO)_n\text{-}(NR^4)\text{-}(CH_2)_o\text{-}NH_2$ при том условии, что, по меньшей мере, $(R^{11})'$ является первичным амином, представляя собой то, что указано;

R^{12} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, арил, алкокси и дополнительно может содержать один или несколько первичных, вторичных или третичных амнов;

R^{14} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил;

R^4 представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{6-10} арил или C_{7-10} алкарил;

a представляет собой число в диапазоне от 1 до 10;

b представляет собой число в диапазоне от 0 до 1;

m отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 1 или более;

p отдельно в каждом случае представляет собой число в диапазоне от 1 до 3;

q отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 2, где сумма p и q на каждом атоме кремния равна 3;

n отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 400;

o отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 9; и

r отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 2 или 4,

и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободнорадикальной полимеризации и получены из акрилатов и метакрилатов,

и

(ii) контактирование первой поверхности пленочного кровельного покрытия в контакт со второй поверхностью объекта.

2. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие и объект независимо содержат металл, многослойный пластик, многослойный композит, термопластичный материал, термоотверждающийся материал или их комбинации.

3. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие и объект представляют собой термопластичный материал.

4. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие и объект независимо содержат полиолефин; терполимер акрилонитрила, бутадиена и стирола; поливинилхлорид; хлорированный поливинилхлорид; хлорированный/сульфированный полиэтилен; терполимеры этилена/альфа-олефина/диена или их смеси.

5. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие и объект содержат пропиленовые полимеры.

6. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие и объект содержат этиленовые полимеры.

7. Способ по п.1, где пленочное кровельное покрытие представляет собой первый термопластичный материал, а объект представляет собой второй термопластичный материал, отличный от первого термопластичного материала.

8. Способ по п.1, где клей дополнительно содержит эффективное количество изоцианатсодержащего соединения; одно или несколько неполимеризованных или частично полимеризованных соединений, содержащих гетероциклические звенья с раскрывающимся циклом, и необязательно катализатор на основе кислоты Льюиса, способный инициировать полимеризацию соединения, содержащего гетероциклические звенья; одно или несколько соединений, олигомер или форполимер, содержащих в основной цепи силоксановые группы и содержащих реакционноспособные фрагменты, способные принимать участие в полимеризации; одно или несколько соединений, олигомер или форполимер, имеющих силоксановые группы в своих основных цепях, которые содержат фрагмент, который под воздействием влаги образуют кислоту, способную разлагать комплекс органоборана и амина; или их смеси.

9. Способ по п.1, где клей содержит полимеризуемый акрилатный мономер.

10. Способ по п.1, где клей характеризуется величиной выделения VOC, меньшей приблизительно 650 г/л.

11. Способ по п.1, где клей характеризуется величиной выделения VOC, меньшей приблизительно 270 г/л.

12. Способ ремонта новых или существующих пленочного кровельного покрытия, объекта или соединения пленочное кровельное покрытие/объект, имеющих одну или

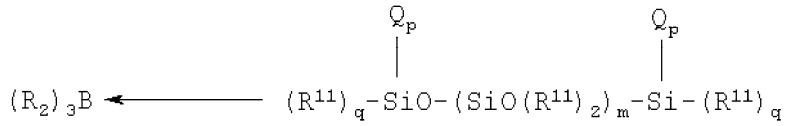
несколько поверхностей, нуждающихся в ремонте, включающий стадии:

(i) нанесения эффективного количества отверждаемой клеящей композиции на поверхность (поверхности), нуждающуюся в ремонте, на ремонтную заплату или как на поверхность, нуждающуюся в ремонте, так и на ремонтную заплату, где клей содержит

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина, имеющего структуру

$(R^2)_3\text{-}B\leftarrow NH_2(CH_2)_b\text{-}(C(R^{12})_2)_a\text{-}Si\text{-}((R^{11})_q(Q)_p)\text{-}$

или



где B представляет собой бор;

R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца;

Q представляет собой гидролизуемое звено;

R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или описывается формулой $((CR^{14}H)_rO)_n\text{-}(NR^4)\text{-}(CH_2)_o\text{-}NH_2$ при том условии, что, по меньшей мере, $(R^{11})'$ является первичным амином, представляя собой то, что указано;

R^{12} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, арил, алкокси и дополнительно может содержать один или несколько первичных, вторичных или третичных аминов;

R^{14} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил;

R^4 представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{6-10} арил или C_{7-10} алкарил;

a представляет собой число в диапазоне от 1 до 10;

b представляет собой число в диапазоне от 0 до 1;

m отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 1 или более;

p отдельно в каждом случае представляет собой число в диапазоне от 1 до 3;

q отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 2, где сумма p и q на каждом атоме кремния равна 3;

n отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 400;

o отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 9; и

r отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 2 или 4,

и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободнорадикальной полимеризации и получены из акрилатов и метакрилатов,

и

(ii) приклеивание ремонтной заплаты к поверхности, нуждающейся в ремонте.

13. Способ по п.1, где клей дополнительно содержит жидкость.

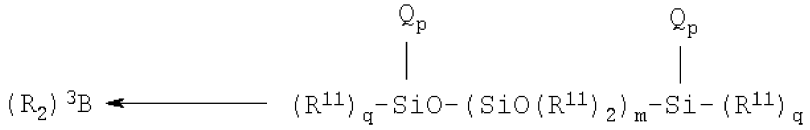
14. Способ по п.13, где жидкость включает воду.

15. Пленочное кровельное покрытие, имеющее первую поверхность, приклеенную к объекту, имеющему вторую поверхность, где клеящее вещество содержит

(a) эффективное количество инициатора на основе комплекса органоборана и амина, имеющего структуру

$(R^2)_3\text{-}B\leftarrow NH_2(CH_2)_b\text{-}(C(R^{12})_2)_a\text{-}Si\text{-}((R^{11})_q(Q)_p)\text{-}$

или



где B представляет собой бор;

R^2 отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-10} алкил, C_{3-10} циклоалкил, или два или более R^2 можно объединять с образованием циклоалифатического кольца;

Q представляет собой гидролизуемое звено;

R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или описывается формулой $((CR^{14}H)_rO)_n$-(NR^4)-$(CH_2)_o$-NH_2 при том условии, что, по меньшей мере, $(R^{11})'$ является первичным амином, представляя собой то, что указано;

R^{12} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, арил, алкокси и дополнительно может содержать один или несколько первичных, вторичных или третичных аминов;

R^{14} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил;

R^4 представляет собой водород, C_{1-10} алкил, C_{6-10} арил или C_{7-10} алкарил;

a представляет собой число в диапазоне от 1 до 10;

b представляет собой число в диапазоне от 0 до 1;

m отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 1 или более;

p отдельно в каждом случае представляет собой число в диапазоне от 1 до 3;

q отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от 1 до 2, где сумма p и q на каждом атоме кремния равна 3;

n отдельно в каждом случае представляет собой елое число в диапазоне от приблизительно 4 до приблизительно 400;

o отдельно в каждом случае представляет собой целое число в диапазоне от приблизительно 1 до приблизительно 9; и

r отдельно в каждом случае представляет собой целое число, равное 2 или 4,

и

(b) один или несколько мономеров, олигомеров, полимеров или их смесей, имеющих ненасыщенность олефинового типа, которые способны принимать участие в полимеризации по механизму свободнорадикальной полимеризации и получены из акрилатов и метакрилатов.

16. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию приложения эффективной величины давления к пленочному кровельному покрытию/клею/объекту для того, чтобы произошло отверждение клея.

17. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию воздействия на клей воздуха в течение периода времени, достаточного развития когезионной прочности клея перед проведением стадии (ii).

18. Способ по п.1, где отверждаемый клеящий состав представляет собой однокомпонентный состав.

19. Способ по п.1, где отверждаемый клеящий состав представляет собой двухкомпонентный состав.

20. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию, обеспечивающую, чтобы на первой и второй поверхностях, по существу, не имелось бы воды перед проведением стадии (i).

21. Способ по п.1, дополнительно включающий стадию, обеспечивающую, чтобы на первой и второй поверхностях, по существу, не имелось бы масла перед проведением стадии (i).