



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09J 4/00 (2018.08); C09J 5/02 (2018.08); C09J 11/06 (2018.08); C09J 175/14 (2018.08); C01B 6/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016119429, 11.12.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
11.12.2014

Дата регистрации:
19.03.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.12.2013 EP 13196730.9;
17.02.2014 CN 00197/14

(45) Опубликовано: 19.03.2019 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 11.07.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2014/077458 (11.12.2014)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/086778 (18.06.2015)

Адрес для переписки:
190000, Санкт-Петербург, Вох-1125,
"ПАТЕНТИКА"

(72) Автор(ы):

ХАУФЕ Маркус (CH),
ЭГЛЕ Патрисия (CH)

(73) Патентообладатель(и):

СИКЭ ТЕКНОЛОДЖИ АГ (CH)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 5539070 A1, 23.07.1996. WO
2010025086 A1, 04.03.2010. RU 2301242 C2,
20.06.2007. RU 2335517 C2, 10.10.2008. DE
4308528 A1, 06.10.1994.

(54) ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ ОБРАБОТКА ПОДЛОЖЕК, СОДЕРЖАЩИХ НЕНАСЫЩЕННЫЕ
ЗВЕНЬЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу обработки подложек, композитной структуре, получаемой данным способом, применению композиции, содержащей латентный алкилборан в качестве грунтовки для обработки подложек или адгезионного связывания подложек, где указанные подложки выполнены из материала на основе этилен-пропилен-диенового сополимера (EPDM), бутадиен-акрилонитрильного каучука (NBR), бутадиенстирольного каучука (SBR) или их смеси, или для ремонта или сращивания конвейерных лент из EPDM. Способ включает а) нанесение

композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов указанного латентного алкилборана, на подложку (1), содержащую материал с ненасыщенными звеньями, где указанный материал представляет собой материал на основе EPDM, NBR, SBR или их смеси, б) нанесение радикально отверждаемого вещества на указанную подложку (1), предварительно обработанную указанным латентным алкилбораном, и с) отверждение указанного радикально отверждаемого вещества с

получением композитной структуры. Технический результат заключается в обеспечении экономного способа для связывания материалов, позволяющего увеличить время открытой

выдержки адгезива, уменьшить время схватывания и улучшить устойчивость. 6 н. и 12 з.п. ф-лы, 9 табл., 9 пр.

R U 2 6 8 2 2 5 8 7 C 1

R U 2 6 8 2 2 5 8 7 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C09J 4/00 (2006.01)*C09J 5/02* (2006.01)*C09J 11/06* (2006.01)*C09J 175/14* (2006.01)*C01B 6/00* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09J 4/00 (2018.08); C09J 5/02 (2018.08); C09J 11/06 (2018.08); C09J 175/14 (2018.08); C01B 6/00 (2018.08)(21)(22) Application: **2016119429, 11.12.2014**(24) Effective date for property rights:
11.12.2014Registration date:
19.03.2019

Priority:

(30) Convention priority:
11.12.2013 EP 13196730.9;
17.02.2014 CH 00197/14(45) Date of publication: **19.03.2019 Bull. № 8**(85) Commencement of national phase: **11.07.2016**(86) PCT application:
EP 2014/077458 (11.12.2014)(87) PCT publication:
WO 2015/086778 (18.06.2015)Mail address:
190000, Sankt-Peterburg, Box-1125,
"PATENTIKA"

(72) Inventor(s):

KHAUFE Markus (CH),
EGLE Patrisiya (CH)

(73) Proprietor(s):

SIKE TEKNOLODZHI AG (CH)**(54) PRETREATMENT OF SUBSTRATES HAVING UNSATURATED UNITS**

(57) Abstract:

FIELD: technological processes.

SUBSTANCE: invention relates to a method of treating substrates, a composite structure obtained by this method, use of a composition containing a latent alkyl borane as a primer for treating substrates or adhesive bonding of substrates, where said substrates are made of a material based on ethylene-propylene-diene copolymer (EPDM), butadiene-acrylonitrile rubber (NBR), styrene-butadiene rubber (SBR), or a mixture thereof, or for repairing or splicing conveyor belts made of EPDM. Method comprises a) applying a composition containing at least one latent alkyl borane

and substantially free of agents that cause the disintegration of complexes of said latent alkyl borane, on substrate (1) containing material with unsaturated units, where said material is a material based on EPDM, NBR, SBR or mixtures thereof, b) applying a radically curable substance to said substrate (1), pre-treated with said latent alkyl borane, and c) curing said radical curable substance to obtain a composite structure.

EFFECT: providing a cheap method of bonding materials, which increases open holding time of the adhesive, reduces setting time and improves stability.

18 cl, 9 tbl, 9 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу обработки подложек, включающему а) нанесение композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов латентного алкилборана, на подложку (1), содержащую материал, содержащий ненасыщенные звенья, б) нанесение радикально отверждаемого вещества на подложку (1), предварительно обработанную указанным латентным алкилбораном, и с) отверждение указанного радикально отверждаемого вещества с получением композитной структуры. Настоящее изобретение также относится к композитным структурам, полученным с применением описанного выше способа. В результате обработки латентным алкилбораном подложек, содержащих материалы, содержащие ненасыщенные звенья, значительно облегчается последующее прикрепление указанного радикально отверждаемого вещества к поверхности указанной подложки, и, таким образом, указанный способ можно применять, в частности, для адгезионного связывания подложек на основе материалов, содержащих ненасыщенные звенья, или для предварительной обработки наполнителей и покрытий.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Эластомерные подложки, изготовленные из материалов, содержащих ненасыщенные звенья, таких как, например, EPDM (этиленпропилендиеновый сополимер), NBR (бутадиен-акрилонитрильный каучук) или SBR (бутадиенстирольный каучук), обычно трудно поддаются обработке адгезивами, герметиками или наполнителями. В частности, соединение или адгезионное связывание таких подложек сопряжено с большими трудностями, поскольку общепринятые адгезивы проявляют к указанным подложкам недостаточную адгезию.

К настоящему времени были описаны различные подходы к адгезионному связыванию подложек таких видов.

Первый подход основан на холодной или горячей вулканизации, когда подложке сначала придают шероховатость, а затем на нее наносят вулканизируемую резиновую смесь. Далее такую смесь подвергают вулканизации с помощью давления и/или тепла. Указанный способ применяют, например, при восстановлении покрышек или ремонте конвейерных лент. Однако, недостатком такого способа является возможность неразъемного соединения только химически похожих эластомеров.

Другой подход основан на структурном связывании эластомеров с химически похожими или различными подложками, при этом к настоящему времени для этой цели было описано только связывание, по существу представляющее собой связывание с помощью иницируемых бораном акрилатных адгезивов и борановых инициаторов. Адгезивы такого рода описаны, например, в US 5718977, US 6248846 или US 6383655. В US 2011/104508 A1 описано адгезионное связывание эластомеров и материалов, таких как полиэтилен, полипропилен, термопластичные олефины (ТРО), полиамиды, синдиотактический полистирол или олефинсодержащие блок-сополимеры и фторированные полимеры, такие как тетрафторэтилен. В перечисленных документах в основном рассматривается связывание подложек с низкой поверхностной энергией, в частности, полипропилена, политетрафторэтилена, и полиэтилена высокой плотности (HDPE), который не содержит ненасыщенные звенья.

Во всех упомянутых выше документах известного уровня техники применяют соединение бора в качестве катализатора для акрилатных компонентов; после реакции с атмосферным кислородом соединение бора взаимодействует с образованием радикалов, которые вызывают отверждение акрилатного адгезива. Для этой цели

катализатор подмешивают к адгезиву непосредственно перед обработкой, при этом указанный катализатор сразу же вызывает отверждение материала. Поэтому недостаток применения таких композиций состоит в том, что адгезив после смешивания имеет только очень короткое время открытой выдержки. Кроме того, в целом, адгезивы являются очень дорогостоящими и стабильны при хранении только с ограничениями (как правило, адгезив должен храниться в холоде). Другим недостатком указанных адгезивов является то, что в некоторых случаях их прочность развивается очень медленно.

Третий подход включает связывание эластичных подложек с помощью контактных адгезивов. Как правило, такие контактные адгезивы получают в растворителях, таких как этилацетат, ТГФ или гептан. Однако недостаток указанного подхода состоит, в частности, в том, что применительно к адгезионному связыванию резин достижимые значения прочности обычно являются низкими и достижимая устойчивость против старения, как правило, ограничена.

Дополнительная возможность адгезионного связывания указанных подложек в конечном счете заключается в применении химии высоко реакционноспособных изоцианатов, которую можно использовать для обеспечения соединения с подложками, такими как EPDM. Для таких целей были описаны, например, композиции на основе дициклогексилметана 4,4'-диизоцианата и полипропиленгликолей, которые, кроме того, могут содержать дополнительные изоцианатные компоненты. Однако в этом случае значения прочности сборных конструкций являются низкими. Кроме того, в US 3968198 описано применение йода изоцианата, необязательно в комбинации с полиизоцианатами, такими как толилен диизоцианат или аддукты триметилолпропана/толилен диизоцианата. Однако применение йод изоцианата связано со значительными неудобствами из-за его высокой реакционной способности и токсичности.

Таким образом, существует потребность в способах, позволяющих адгезивно связывать эластичные подложки, в частности, содержащие или состоящие из полимеров, имеющих ненасыщенные двойные связи, таких как EPDM, NBR или SBR; указанный способ должен включать применение общепринятых адгезивов при одновременном обеспечении эффективного соединения подложки с адгезивами. Предпочтительно указанный способ должен обеспечить результаты связывания, аналогичные результатам, достижимым при использовании описанных выше двухкомпонентных акрилатных адгезивов, но при применении адгезивов с хорошей устойчивостью при хранении, а не адгезивов, не имеющих указанного преимущества.

Другая проблема с описанными подложками состоит в том, что краски, уплотняющие материалы или наполнители, которые наносят на указанные подложки, сравнительно легко отделяются от подложек, особенно если подложки подвергаются вибрации, деформации или ударам. Следовательно, существует также потребность в способах, которые способны обеспечить улучшенную адгезию красок, уплотняющих материалов или наполнителей к эластичным подложкам.

Наконец, существует потребность в простых и дешевых способах соединения концов ленты, изготовленных из эластичных материалов (для целей настоящего документа также называемого сращиванием). С помощью способов, обычно применяемых для этой цели, армирующие элементы двух концов ленты прежде всего по меньшей мере частично оголяют путем удаления материала ленты с армирующих элементов. Затем невулканизированную резину вводят в область, в которой был удален материал ленты, и указанный введенный материал подвергают вулканизации при повышенных температурах. Способ такого типа описан, например, в DE 4308528 A1.

Однако с указанными способами связаны некоторые недостатки, а именно требующиеся высокие уровни энергии, в частности, для конечной вулканизации, а также техническое обеспечение и сложность выполнения этой стадии. Поэтому, как правило, невозможно отремонтировать разорванную ленту на месте. Вместо этого ленту необходимо полностью удалить для введения ремонтного материала и его вулканизации. Это может занять довольно много времени, что приводит, соответственно, к длительному простоему оборудования.

Настоящее изобретение позволяет решить указанные проблемы.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Первый аспект настоящего изобретения относится к способу обработки подложек, включающему

а) нанесение композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов латентного алкилборана, на подложку (1), содержащую материал, содержащий ненасыщенные звенья,

б) нанесение радикально отверждаемого вещества на подложку (1), предварительно обработанную с помощью латентного алкилборана, и

с) отверждение радикально отверждаемого вещества с получением композитной структуры.

Когда выше указывалось, что композиция по существу не содержит агентов, вызывающих распад комплексов латентного алкилборана, это следует понимать таким образом, что композиция содержит предпочтительно менее 5% масс. более предпочтительно менее 2% масс. агентов, вызывающих распад комплексов, и очень предпочтительно не содержит обнаруживаемые количества агентов, вызывающих распад комплексов.

Применяемый в настоящем документе термин «агент, вызывающий распад комплексов» представляет собой соединение, которое при контакте с латентным алкилбораном превращает его в активный алкилборан - например, путем образования аддукта агента, вызывающего распад комплексов, с амином из комплекса алкилборан-амин с высвобождением алкилборана. После реакции с агентом, вызывающим распад комплексов, образуется алкилборан, содержащий или образующий свободные радикалы в условиях полимеризации. Примеры подходящих агентов, вызывающих распад комплексов, приведены ниже при описании результатов наблюдений.

Для целей настоящего изобретения латентный алкилборан представляет собой алкилборан, присутствующий в форме, которая не способствует образованию радикалов. Например, это может быть случай из-за четвертого координационного узла бора, не заблокированного заместителем, но вместо этого связывающего, например, свободную электронную пару азота или кислорода. Латентный алкилборан предпочтительно присутствует в тетракоординированной структуре. Из латентного алкилборана можно получить активное соединение, например, путем диссоциации лиганда, в результате чего образуется свободный координационный узел молекулы бора.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации описанного выше способа радикально отверждаемое вещество представляет собой краску, покрытие, уплотняющий материал, адгезив или наполнитель.

Согласно дополнительному варианту реализации описанного выше способа проводят дополнительную стадию между стадией b) и стадией c), на которой подложку (1) приводят в контакт с подложкой (2) таким образом, что радикально отверждаемое вещество располагается между двумя подложками, при этом радикально отверждаемое

вещество находится в форме адгезива.

Материал, содержащий ненасыщенные звенья, предпочтительно представляет собой неполярный, каучукоподобный материал, более предпочтительно каучук, и конкретнее представляет собой EPDM, NBR, SBR или их смесь. Неполярный, каучукоподобный материал или каучук целесообразно должен иметь модуль упругости, определяемый согласно DIN 53457 и составляющий ≤ 1000 МПа, предпочтительно в диапазоне от 1 до 250 МПа и более предпочтительно от 5 до 60 МПа.

Также предпочтительно, чтобы подложка (1) состояла из материала, содержащего ненасыщенные звенья.

Что касается подложки (2), в настоящем изобретении отсутствуют соответствующие ограничения. Однако если материал, содержащий ненасыщенные звенья, такой как EPDM, NBR, SBR или их смесь, например, также используют для изготовления подложки (2), то предпочтительно, чтобы подложка (2) была точно также предварительно обработана путем нанесения композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов латентного алкилборана, перед приведением подложки (2) в контакт с подложкой (1) или с помощью радикально отверждаемого вещества, наносимого на указанную подложку.

Применительно к настоящему изобретению радикально отверждаемое вещество представляет собой вещество, содержащее ненасыщенные звенья. Такие ненасыщенные звенья могут присутствовать, например, в форме двойных связей $C=C$.

Радикально отверждаемое вещество предпочтительно представляет собой адгезив, краску, покрытие, уплотняющий материал, адгезив или наполнитель. Указанное вещество может быть основано на любых возможных радикально отверждаемых веществах. Однако предпочтительно, если радикально отверждаемое вещество имеет двойные связи $C=C$.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации изобретения радикально отверждаемое вещество представляет собой вещество на основе (мет)акрилатов или акрилатов, предпочтительно акрилатный адгезив. Выяснилось, что коммерчески доступные акрилатные адгезивы при применении в способе, описанном выше, обеспечивают эффективное соединение с подложкой (1). Напротив, в случае адгезивов, отверждение которых не основано на процессе с участием радикалов (таких как, например полиуретановые адгезивы или эпоксидные адгезивы), не наблюдается улучшение адгезии при предварительной обработке с применением композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан.

Также выяснилось, что для подложек, не содержащих ненасыщенные звенья, в случае, например, термопластичных олефинов, стали горячего цинкования, HDPE или непластифицированного полипропилена, невозможно обнаружить никакого улучшения адгезии при предварительной обработке с помощью латентных алкилборанов.

Рассматривая описанный выше известный уровень техники, это представляется удивительным, поскольку были описаны иницилируемые бораном 2-компонентные акрилатные адгезивы, которые проявляют хорошую адгезию на подложках, содержащих полиэтилен и полипропилен, даже если указанные подложки не подвергались какой-либо предварительной обработке и комплекс борана был подмешан непосредственно к адгезиву (см., например, US 6383655 B1 или US 6248846 B1 или US 5718977).

Без привязки к какой-либо конкретной теории, предполагают, что в результате нанесения латентного алкилборана на подложку с ненасыщенными звеньями указанная подложка после превращения латентного алкилборана в активное соединение

взаимодействует с указанным соединением или с радикалами, образованными указанным активным соединением, и, тем самым, подложка участвует в полимеризации радикально отверждаемого вещества.

Для целей настоящего изобретения предложенная композиция содержит по меньшей мере один латентный алкилборан. Указанный латентный алкилборан способен образовывать трехвалентные алкилбораны.

Предпочтительные латентные алкилбораны представляют собой четырехвалентные соединения, имеющие четыре связи с бором, из которых три связи являются ковалентными, а одна связь находится в форме электронной ассоциации с донором электронов, предпочтительно амином. Из указанного комплекса получают соединение, образующее свободные радикалы, в форме трехвалентного алкилборана. Такую реакцию можно ускорить при приведении в контакт латентного алкилборана с дополнительным веществом, называемым ниже агентом, вызывающим распад комплексов, или инициатором. Указанное соединение, генерирующее свободные радикалы, образует свободные радикалы при реакции с кислородом из окружающей среды.

Предпочтительными латентными алкилборанами являются алкилбораты (например, алкилборатные соли) или алкилборановые комплексы (например, комплексы алкилборан-амин). Алкилборат представляет собой соль положительного катиона и анионного четырехвалентного бора. Для целей настоящего изобретения можно использовать любой алкилборат, который можно превратить в алкилборан при контакте с агентом, вызывающим распад комплексов. Класс предпочтительных алкилборатов (также известных под названием четверичные соли бора) описан, например, Kneafsey с соавторами в US 2003/0226472 и Kneafsey с соавторами в US 2004/0068067, при этом оба эти документа включены в настоящий документ посредством ссылки.

Согласно другому варианту реализации изобретения алкилборат представляет собой блокированный изнутри борат, описанный, например, Kendall с соавторами в US 6630555, включенном в настоящий документ посредством ссылки. В этом документе описаны блокированные изнутри бораты с четырехкратной координацией, при этом атом бора является частью кольцевой структуры, которая также содержит окса- и тио-функциональные группы. Применительно к алкилборатам, как они описаны в настоящем документе, термин «блокированный изнутри» относится к четырехкратно координированному соединению бора, которое является частью внутренней кольцевой структуры, содержащей два из четырех координационных узлов бора. Внутренняя блокировка ограничивает структуру одного или более колец, при этом атом бора является частью структур с одним или более кольцами.

Для целей настоящего изобретения особенно предпочтительные бораты представляют собой соли щелочных металлов, конкретнее, калиевые соли, три-N-бутилбор трет-бутилата, три-втор-бутилбор трет-бутилата, а также диэтилизопропилоксибор трет-бутилата. Другой предпочтительный борат представляет собой три-втор-бутилборогидрид лития, который можно приобрести, например, под торговым названием Calselect[®] LI (Калселект) в компании BASF.

Дополнительные латентные алкилбораны, которые можно разумно использовать для целей настоящего изобретения, представляют собой соединения диалкилбора, такие как, например, диэтилметоксиборан, диэтилизопропилоксиборан, метиламиноэтанольный комплекс диэтилизопропилоксиборана и метиламиноэтоксидицикло-гексилборан.

Согласно одному из предпочтительных вариантов реализации изобретения латентный алкилборан находится в форме комплекса алкилборан-амин. В этом случае соединение,

образующее свободные радикалы, представляет собой триалкилборан или алкилциклоалкилборан (т.е. комплекс алкилборан-амин может содержать триалкилборан или алкилциклоалкилборан). Такие предпочтительные бораны соответствуют формуле $B-(R^1)_3$, где В представляет собой бор и R^1 в каждом случае может независимо представлять собой C_1 - C_{10} алкильные группы, которые могут быть одинаковыми или различными и содержат предпочтительно от 1 до 6, более предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода, или C_3 - C_{11} циклоалкильную группу, или два или более R^1 могут присутствовать в форме циклоалифатического кольца. R^1 предпочтительно представляет собой C_1 - C_6 алкильную группу, более предпочтительно C_1 - C_4 алкильную группу и наиболее предпочтительно C_1 - C_3 алкильную группу. Предпочтительные алкилбораны включают триэтилборан, триизопропилборан и три-*n*-бутилборан. Если латентный алкилборан находится в форме комплекса алкилборан-амин, алкилборан представляет собой трехвалентный алкилборан, тогда как амин может представлять собой любой амин, который обратимо образует комплекс с бораном.

Комплексы алкилборан-амин, которые можно использовать для целей настоящего изобретения, имеют общую формулу $B-(R^1)_3AM$, где R^1 в каждом случае может независимо представлять собой C_1 - C_{10} алкильную или C_3 - C_{10} циклоалкильную группу, которые являются одинаковыми или различными, или где два или более R^1 могут образовать циклоалифатическое кольцо. R^1 предпочтительно представляет собой C_1 - C_6 алкильную группу, более предпочтительно C_1 - C_4 алкильную группу и наиболее предпочтительно C_1 - C_3 алкильную группу. Особенно предпочтительные алкилбораны представляют собой, например, триэтилборан, триизопропилборан и три-*n*-бутилборан. АМ представляет собой аминовый радикал.

Амин, который согласно настоящему изобретению связан в комплексе алкилборан-амин, может представлять собой любой амин или любую смесь аминов, образующих комплекс с алкилбораном, при этом указанный комплекс может расщепляться. Такое расщепление может происходить самопроизвольно или же его можно ускорить путем добавления агента, вызывающего распад комплексов, или повышения температур. Привлекательность применения конкретного амина в комплексе алкилборан-амин можно рассчитать из разности энергии комплекса кислота Льюиса-основание и суммы энергий изолированных кислот Льюиса (алкилборана) и оснований (амин), известной как энергия связи, как описано, например, Jialanella с соавторами в US 7247596, от столбца 5, строка 60 до столбца 6, строка 28.

Энергия связи = - [энергия комплекса - (энергия кислоты Льюиса + энергия основания Льюиса)]

Предпочтительные амины включают аммиак, первичные или вторичные амины или полиамины, содержащие первичные или вторичные аминогруппы, как описано в US 5539070 в столбце 5, строки от 41 до 53, в US 5106928 в столбце 2, строки от 29 до 58 или в US 5686544 в столбце 7, строка 29 до столбца 10, строка 36. Указанные амины включают этаноламин, вторичные диалкилдиамины или полиоксиалкиленполиамины, продукты реакции с концевыми аминогруппами диаминов и соединения, содержащие одну или более групп, которые могут взаимодействовать с аминами. Такие соединения описаны, например, в US 5883208 в столбце 7, строка 30 до столбца 8, строка 56. Если

посмотреть на указанные продукты реакции, описанные в US 5883208, они предпочтительно содержат двупервичные амины, такие как алкил-двупервичные амины, арил-двупервичные амины, алкиларил-двупервичные амины и полиоксиалкилен-диамины. Особенно предпочтительные амины включают N-октиламин, 1,6-диаминогексан (1,6-гександиамин), диэтиламин, дибутиламин, диэтилентриамин, дипропилентриамин, 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 и диэтилентриамин. Предпочтительные полиоксиалкиленполиамины включают полиэтиленоксид диамин, полипропиленоксид диамин, триэтиленгликоль пропилендиамин, политетраметиленоксид диамин и полиэтиленоксид-сополипропиленоксид диамин.

Амин в комплексе органоборан-амин предпочтительно находится в форме алкилдиамина или алкилендиамина, содержащего по меньшей мере одну первичную аминогруппу, при этом особенно предпочтительно, если алкильная или алкенильная группа содержит от 2 до 6 атомов углерода, конкретнее, от 2 до 4 атомов углерода.

Согласно одному из особенно предпочтительных вариантов реализации изобретения комплекс алкилборан-амин включает триалкилборан или алкилциклоалкилборан, и амин включает первичный амин, вторичный амин, полиамин, содержащий первичные или вторичные аминогруппы или и те и другие, аммиак, полиоксиалкиленамин, продукт реакции диамина и бифункционального соединения, которое имеет группы, взаимодействующие с аминами, продукт реакции, содержащий конечные аминогруппы, или ариламин, гетероциклический амин, соединение, содержащее структурное амидиновое звено, алифатический гетероцикл, содержащий в гетероциклическом кольце по меньшей мере один вторичный атом азота, при этом возможно, что указанный гетероцикл содержит в гетероциклической системе один или более вторичных или третичных атомов азота, атомы кислорода, атомы серы или двойные связи; алициклические соединения, которые, будучи связанными с алициклическим кольцом, имеют один или более заместителей, содержащих аминогруппу, или сопряженные имины или их смеси.

Для целей настоящего изобретения особенно предпочтительные комплексы алкилборан-амин представляют собой комплекс триэтилборан-диаминопропан, комплекс триэтилборан-диэтилентриамин, комплекс три-н-бутилборан-метоксипропиламин, комплекс три-н-бутилборан-диаминопропиламин, комплекс три-втор-бутилборан-диаминопропан, комплекс метиламиноэтоксидиэтилборана и комплекс метиламиноэтоксидициклогексилборана.

Для целей настоящего изобретения предпочтительно, чтобы pH композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан, составлял примерно 7 или более, предпочтительно от 7 до 12 и особенно предпочтительно от 7 до 10.

Целесообразно, если композиция, содержащая по меньшей мере один латентный алкилборан, дополнительно содержит растворитель, при этом указанный растворитель обязательно имеет растворимость, достаточную для растворения латентного алкилборана, так что указанный алкилборан находится в растворителе в растворе. Особенно подходящие растворители в комбинации с латентными алкилборанами согласно настоящему изобретению включают гексан, гептан, ксилол, этилацетат или их смеси.

Что касается концентрации латентного алкилборана в композиции, настоящее изобретение не подчиняется каким-либо существенным ограничениям. Все, что необходимо, это чтобы латентный алкилборан присутствовал в композиции в

количестве, позволяющем обеспечить заметное улучшение связывания подложки с радикально отверждаемым веществом. Латентный алкилборан предпочтительно присутствует в композиции в количестве примерно от 0,05 до 50% масс., конкретнее от 1% масс. до 40% масс., более предпочтительно примерно от 2,5 до 30% масс. и еще более предпочтительно от 2,5 до 20% масс. и наиболее предпочтительно от 5 до 10% масс. Выяснилось, что при применении латентных алкилборанов в количестве всего 2,5% масс. обеспечивается значительное улучшение предела прочности при кручении в МПа, тогда как при применении количеств от 15 до 30% масс. результаты незначительно лучше, чем при более низких концентрациях латентного алкилборана.

Кроме того, было выяснено, что добавление к латентному алкилборану радикально отверждаемого мономера может дополнительно улучшить адгезию к подложке. В этом смысле подходящие радикально отверждаемые мономеры представляют собой, в частности, (мет)акрилаты, описанные ниже для радикально отверждаемого вещества. Все, что требуется от указанных (мет)акрилатов, это то, чтобы они не проявляли свойств декомплексации - что означает, помимо прочего, чтобы они не имели карбоксильных групп, предпочтительно представляли собой жидкость и могли хорошо растворяться в растворителе для латентного алкилборана. Примеры особенно предпочтительных (мет)акрилатов представляют собой метакрилаты, такие как тетрагидрофурилметакрилат, и аминметакрилаты, такие как диметиламиноэтилметакрилат. Также можно использовать смеси перечисленных (мет)акрилатов. Также по меньшей мере один радикально отверждаемый мономер предпочтительно может представлять собой акрилат.

Количественное соотношение дополнительных радикально отверждаемых мономеров к латентному алкилборану (в каждом случае в расчете на их массу) не имеет решающего значения, но предпочтительно находится в диапазоне от 100:1 до 1:5, конкретнее, от 10:1 до 1:5, более предпочтительно от 5:1 до 1:5, еще более предпочтительно от 3:1 до 1:3 и наиболее предпочтительно от 2:1 до 1:2. Кроме того, в расчете на количество радикально отверждаемого мономера в композиции, содержащей латентный алкилборан, предпочтительно, если общее количество радикально отверждаемого мономера в композиции составляет не более 30% масс., конкретнее, не более 20% масс. и более предпочтительно не более 15% масс.

В контексте настоящего изобретения в некоторых отдельных случаях было выявлено, что добавление аминов к латентному алкилборану может сопровождаться определенными преимуществами, особенно если указанные амины способствуют отверждению радикально отверждаемого вещества. Например, дополнительный амин может взаимодействовать с пероксидом или гидропероксидом, применяемым в радикально отверждаемой композиции, и следовательно может ускорять отверждение радикально отверждаемой композиции. В этом смысле подходящие амины представляют собой, например, ароматические анилиновые производные, такие как, в частности, N,N-диэтиланилин, гидроксиэтилированные анилины, такие как N,N-бис(2-гидроксиэтил)-p-толуидин (Bisomer PTE), и их галогенированные производные. Особенно подходящими аминами для применения с гидропероксидами являются продукты конденсации амина-альдегида, такие как, например, 3,5-диэтил-1,2-дигидро-1-фенил-2-пропилпиридин (DHP). Соответственно, добавление таких аминов к латентному алкилборану может усилить адгезию к эластичным подложкам, таким как EPDM, SBR и NBR.

Как уже было объяснено выше, латентный алкилборан можно активировать с помощью агента, вызывающего распад комплексов. Агент, вызывающий распад комплексов, может присутствовать в композиции, содержащей по меньшей мере один

латентный алкилборан, в композиции для раздельного применения или в радикально отверждаемом веществе. Тем не менее, агент, вызывающий распад комплексов, предпочтительно не присутствует в композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан, поскольку это может привести к преждевременной активации латентного алкилборана, в результате чего указанный алкилборан будет целиком или полностью разлагаться. Если агент, вызывающий распад комплексов, применяют вместе с латентным алкилбораном, то его не следует смешивать с латентным алкилбораном вплоть до непосредственного применения. Тем не менее, предпочтительно, чтобы агент, вызывающий распад комплексов, присутствовал в радикально отверждаемой композиции, поскольку в этом случае латентный алкилборан активируется только при контакте с радикально отверждаемой композицией. Однако также возможно нанесение агента, вызывающего распад комплексов, в качестве отдельного компонента после нанесения латентного алкилборана, на слой, образованный указанным алкилбораном, при этом такая процедура составляет вторую предварительную обработку.

Может быть необходимым осуществить расщепление латентного алкилборана с большей легкостью путем нагревания до определенной температуры композиции, содержащей латентный алкилборан, или подложки, на которую была нанесена указанная композиция.

Агент, вызывающий распад комплексов, содержит или по существу состоит из минеральных кислот, органических кислот, кислот Льюиса, изоцианатов, ацилхлоридов, сульфонилхлоридов, альдегидов или их комбинации. Примерами органических кислот, применяемых с агентом, вызывающим распад комплексов, являются кислоты согласно общей формуле $R-COOH$, где R может представлять собой водород, алкильную группу, содержащую от 1 до 20, предпочтительно от 1 до 11 и более предпочтительно от 1 до 4 углеродных атомов, или арильную группу, содержащую от 6 до 10, предпочтительно от 6 до 8 углеродных атомов. Также подходящими являются бифункциональные кислоты, примерами которых являются малеиновая кислота или итаконовая кислота. Алкильная группа может представлять собой алкил с прямой цепью или разветвленный алкил. Такой алкил может быть ненасыщенным или насыщенным. Типичные кислоты включают акриловую кислоту, метакриловую кислоту, уксусную кислоту, бензойную кислоту и *p*-метоксибензойную кислоту. Примерами подходящих кислот Льюиса являются $SnCl_4$, $TiCl_4$ и т.п. Примерами подходящих минеральных кислот являются HCl , H_2SO_4 , H_3PO_4 и т.п. Другие подходящие агенты, вызывающие распад комплексов, представляют собой сополимеризуемые агенты, вызывающие распад комплексов, такие как, например, ди(мет)акрилат цинка (который можно приобрести, например, под торговыми названиями Dymalink 705 и Dymalink 708), ди(мет)акрилат кальция или гидроксиэтил(мет)акрилат фосфат (который можно приобрести, например, под торговыми названиями Sartomer SR9051, 9050 или 9054).

В контексте настоящего изобретения оказалось особенно целесообразным использовать бифункциональные агенты, вызывающие распад комплексов, которые содержат ненасыщенное звено и имеют кислотную функцию. В качестве кислотной функции такие соединения действуют как агенты, вызывающие распад комплексов латентного алкилборана, при этом ненасыщенное звено позволяет ввести агент, вызывающий распад комплексов, в радикально отверждаемое вещество. В результате можно предотвратить выделение с течением времени агента, вызывающего распад комплексов, из отвержденного вещества. В этом смысле особенно подходящими агентами, вызывающими распад комплексов, являются ненасыщенные карбоновые

кислоты, такие как акриловая или метакриловая кислота, итаконовая кислота, или моноаддукты гидроксифункциональных (мет)акрилатов, таких как гидроксиэтилметакрилат, с дикарбоновыми кислотами или их ангидридами, такими как, например, янтарный ангидрид.

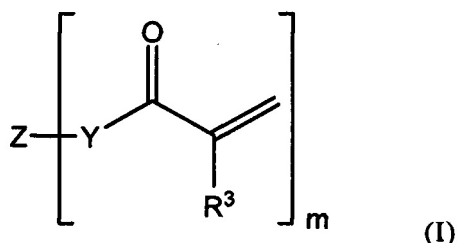
5 Концентрация агента, вызывающего распад комплексов, может быть достаточно высокой, чтобы позволить по меньшей мере некоторому количеству латентного алкилборана, присутствующего в композиции, взаимодействовать с агентом, вызывающим распад комплексов. Указанный агент предпочтительно добавляют в количестве, соответствующем по меньшей мере примерно 20 мол. %, более
10 предпочтительно по меньшей мере примерно 50 мол. %, конкретнее, по меньшей мере примерно 80 мол. % и наиболее предпочтительно по меньшей мере примерно 100 мол. % в расчете на молярное количество органического соединения бора. В случае адгезивов, предназначенных для нанесения, как части дополнительной обработки, указанные адгезивы в свою очередь содержат латентные алкилбораны и агенты, вызывающие
15 распад комплексов, здесь следует иметь в виду, что количество агента, вызывающего распад комплексов, присутствующего в адгезиве, в целом соответствует количеству присутствующего латентного алкилборана. В результате этого отсутствует достаточное количество доступного агента, вызывающего распад комплексов, для протекания реакции с латентным алкилбораном, нанесенным на подложку, особенно если латентный
20 алкилборан и агент, вызывающий распад комплексов, смешивают и позволяют взаимодействовать друг с другом еще перед нанесением адгезива на подложку. Следовательно, для расчета приведенных выше значений мол. % необходимо сначала вычесть молярное количество латентного алкилборана в адгезиве из молярного количества агента, вызывающего распад комплексов, и рассчитать количество агента,
25 вызывающего распад комплексов, основываясь на латентном алкилборане, нанесенном на подложку, и на таком скорректированном содержании агента, вызывающего распад комплексов.

Агент, вызывающий распад комплексов, может присутствовать, например, в концентрации, составляющей более 0,05% масс., предпочтительно более 0,5% масс.,
30 более предпочтительно более примерно 1% масс. и наиболее предпочтительно более примерно 2% масс. в расчете на общую массу композиции. С другой стороны, агент, вызывающий распад комплексов, может присутствовать в концентрации, составляющей менее примерно 15% масс., предпочтительно менее примерно 10% масс., более предпочтительно менее примерно 7% масс., и наиболее предпочтительно менее примерно
35 6% масс. в расчете на общую массу композиции. Также возможно применение смесей двух или более агентов, вызывающих распад комплексов, в этом случае общая масса всех агентов, вызывающих распад комплексов, находится в диапазонах, перечисленных выше.

Что также касается радикально отверждаемого вещества, настоящее изобретение
40 не подчиняется каким-либо существенным ограничениям в этом аспекте. Однако, как уже было объяснено выше, предпочтительно, если радикально отверждаемое вещество основано на акрилатах или метакрилатах. Предпочтительные примеры акрилатов и метакрилатов включают метил(мет)акрилат, бутил(мет)акрилат, трет-бутил(мет)акрилат, 2-этилгексил(мет)акрилат, этил(мет)акрилат, изоборнил(мет)акрилат, циклогексил(мет)
45 акрилат, триметилциклогексил(мет)акрилат, лаурил(мет)акрилат, гидроксиэтил(мет)акрилат, глицидил(мет)акрилат, тетрагидрофурил(мет)акрилат, алкокситетрагидрофурил(мет)акрилат (например, этоксилированный или пропоксилированный тетрагидрофурил(мет)акрилат), акриламид, N-метилакриламид и другие подобные акрилатсодержащие

мономеры. Композиция предпочтительно содержит один, два или более перечисленных выше (мет)акрилатов.

Наряду с описанными выше (мет)акрилатными мономерами композиция может дополнительно содержать радикально полимеризуемые компоненты. Например, имеются сшивающие мономеры, такие как аллил(мет)акрилат, или сшивающие бифункциональные или высшие полифункциональные (мет)акрилаты, такие как олигомерные или полимерные соединения формулы (I).



В настоящем документе радикал R^3 представляет собой атом водорода или металльную группу. Показатель m представляет собой значение от 2 до 5. Кроме того, Z представляет собой полиол после удаления m гидроксильных групп, и Y представляет собой O или NR' , где R' представляет собой углеводородный радикал или атом водорода, предпочтительно атом водорода.

Конкретнее, соединение формулы (I) выбирают из группы, состоящей из этиленгликоль ди(мет)акрилата, 1,3- и 1,4-бутандиол ди(мет)акрилата, 1,6-гександиол ди(мет)акрилата, этоксилированного и пропоксилированного неопентилгликоль ди(мет)акрилата, пропоксилированного глицерил три(мет)акрилата, триметилолпропан три(мет)акрилата, триметилолпропан ди(мет)акрилата, этоксилированного триметилолпропан три(мет)акрилата, модифицированного пентаэритритол три(мет)акрилата, пропоксилированного этоксилированного пентаэритритол тетра(мет)акрилата, дитриметилолпропан тетра(мет)акрилата и дипентаэритритол пента(мет)акрилата.

В частности, m в соединении формулы (I) представляет собой величину 2 и Z представляет собой полимерный полиол после удаления двух OH групп. Конкретнее, указанный полимерный полиол представляет собой полиалкиленовый полиол, полиоксипропиленовый полиол или полиуретановый полиол; полигидроксифункциональный сополимер этилен-пропилен-диен, сополимер этилен-бутилен-диен или сополимер этилен-пропилен-диен; полигидроксифункциональный сополимер диенов, таких как 1,3-бутандиен, или смеси диенов с виниловыми мономерами, таких как стирол, акрилонитрил или изобутилен; полигидроксифункциональный полибутадиеновый полиол; полигидроксифункциональный сополимер акрилонитрил/бутадиен; или полисилоксановый полиол.

Ди- или трифункциональные (мет)акрилаты указанных типов выбирают, например, из группы, состоящей из полиэтиленгликоль ди(мет)акрилата, такого как диэтиленгликоль ди(мет)акрилат, триэтиленгликоль ди(мет)акрилат, тетраэтиленгликоль ди(мет)акрилат; полипропиленгликоль ди(мет)акрилата, такого как дипропиленгликоль ди(мет)акрилат, трипропиленгликоль ди(мет)акрилат; и трис(2-гидроксиэтил)изоцианурат три(мет)акрилата.

С учетом дополнительной возможности применения Z представляет собой дифенол, конкретнее, алкоксилированный дифенол, после удаления двух OH групп предпочтительно этоксилированный бисфенол А. Бифункциональный (мет)акрилат

такого типа можно приобрести, например, под торговым названием Sartomer[®] (Сартонер) SR 348 в компании Sartomer Company, Inc. США.

Примеры подходящих дополнительных компонентов радикально отверждаемого вещества включают бифункциональные (мет)акрилаты, такие как эпокси (мет)акрилаты, конкретнее, эпокси (мет)акрилаты, получаемые в результате реакции бисфенола А диглицидилового эфира с (мет)акриловой кислотой. Бифункциональный (мет)акрилат такого типа можно приобрести, например, под торговым названием Sartomer[®] (Сартонер) CN 104 в компании Sartomer Company, Inc., США.

Точно также можно использовать класс функционализированных винилом форполимеров. Имеются форполимеры, функционализированные на концах винильными группами в форме, например, (мет)акрилатных групп. Подходящие функционализированные винилом форполимеры основаны, например, на сополимерах акрилонитрила/бутадиена с полигидроксиконцевыми группами и, как правило, получены из сополимеров акрилонитрила/бутадиена с концевыми карбоксильными группами, которые можно приобрести, например, под названием Hupro[®] (Гипро) CTBN в компании Emerald Performance Materials, LLC, США, и эпоксидах или аминоспиртах.

Подходящие функционализированные винилом форполимеры такого типа формулы (I) можно приобрести, например, в компании Kraton Polymers, США или под торговыми названиями Hupro[®] (Гипро) VTB и Hupro[®] (Гипро) VTBNX в компании Emerald Performance Materials, LLC, США. Дополнительным примером функционализированных винилом форполимеров являются полибутадиеновые форполимеры с концевыми реакционноспособными акрилатными группами (например, олигомеры), которые можно приобрести, например, в компании Emerald Performance Materials под торговым названием Hupro. Одно из таких предпочтительных соединений представляет собой Hupro[™] VTB 2000X168.

Функционализированный винилом форполимер также может представлять собой полиуретан (мет)акрилат. Как правило, соединения такого типа можно получить способом, известным специалисту в данной области техники, в результате реакции по меньшей мере одного полиизоцианата, конкретнее, диизоцианата, и (мет)акриловой кислоты, (мет)акриламида или (мет)акрилового эфира, содержащего гидроксильную группу. До реакции с (мет)акриловой кислотой, (мет)акриламидом или (мет)акриловым эфиром, содержащим гидроксильную группу, диизоцианат необязательно может взаимодействовать с по меньшей мере одним полиолом, конкретнее, диолом, в процессе, известном специалисту в данной области техники, с получением полиуретанового полимера, содержащего изоцианатные группы.

Особенно подходящими с точки зрения реакции с изоцианатными группами полиизоцианата являются гидроксиалкил(мет)акрилаты, такие как гидроксипропилакрилат (HPA), гидроксипропилметакрилат (HPMA), гидроксибутилакрилат (HBA) или гидроксибутилметакрилат (HBMA), предпочтительно гидроксиэтилакрилат (HEA) или гидроксиэтилметакрилат (HEMA) или моногидроксиполи(мет)акрилат полиола, предпочтительно глицерина или триметилолпропана.

Полиуретан (мет)акрилаты также можно получить путем эстерификации полиуретанового полимера, содержащего гидроксильные группы, с (мет)акриловой кислотой.

Кроме того, полиуретан (мет)акрилаты можно получить с помощью реакции (мет)акрилового эфира, содержащего по меньшей мере одну изоцианатную группу, с

полиуретановым полимером, содержащим гидроксильные группы, или с полиолом, типа, описанного, например, в настоящем документе. Примером подходящего (мет) акрилового эфира, содержащего по меньшей мере одну изоцианатную группу, является 2-изоцианатоэтилметакрилат.

5 Подходящими полиизоцианатами являются технические полиизоцианаты, в частности, диизоцианаты. Примеры подходящих диизоцианатов представляют собой 1,6-гексаметилен диизоцианат (HDI), 2-метилпентаметилен 1,5-диизоцианат, 2,2,4- и 2,4,4-триметил-1,6-гексаметилен диизоцианат (TMDI), 1,12-додекаметилен диизоцианат, диизоцианат лизина и диизоцианат лизинового эфира, циклогексан 1,3-диизоцианат, 10 циклогексан 1,4-диизоцианат, 1-изоцианато-3,3,5-триметил-5-изоцианатометилциклогексан (т.е. изофорон диизоцианат или IPDI), пергидро-2,4'-дифенилметан диизоцианат и пергидро-4,4'-дифенилметан диизоцианат, 1,4-диизоцианато-2,2,6-триметилциклогексан (TMCDI), 1,3- и 1,4-бис(изоцианатометил) циклогексан, м- и п-ксилилен диизоцианат (м- и п-XDI), м- и п-тетраметил-1,3-ксилилендиизоцианат, м- и п-тетраметил-1,4-ксилилен диизоцианат, бис(1-изоцианато-1-метилэтил)нафталин, 2,4- и 2,6-толилен диизоцианат (TDI), 4,4'-, 2,4'- и 2,2'-дифенилметан диизоцианат (MDI), 1,3- и 1,4-фенилен диизоцианат, 2,3,5,6-тетраметил-1,4-диизоцианатобензол, нафталин 1,5-диизоцианат (NDI), 3,3'-диметил-4,4'-диизоцианатобифенил (TODI), олигомеры и полимеры указанных выше изоцианатов, 15 а также любые требуемые смеси перечисленных выше изоцианатов.

Конкретнее, подходящими полиолами являются простые полиэфиры полиола, сложные полиэфиры полиола и поликарбонат-полиолы, а также смеси указанных полиолов. Подходящие полиолы перечислены, например, в виде полиолов Р в заявке на европейский патент EP 08169631.2, полное описание содержания которой включено, 25 тем самым, в настоящий документ посредством ссылки.

Полиол предпочтительно представляет собой диол, конкретнее, полиоксипропилендиол или полиоксибутилендиол. Полиолы наиболее предпочтительно представляют собой полиолы, которые являются как можно более неполярными.

Одним из предпочтительных полиуретановых форполимеров с концевыми 30 реакционноспособными акрилатными группами является CN 973J75 от компании Sartomer Company, Inc.

Другие форполимеры, которые можно использовать в контексте настоящего изобретения, представляют собой форполимеры, полученные из полиолов, таких как, например, полипропиленгликоль, полиэтиленгликоль или политетрагидрофуран. Также 35 возможно применение смесей различных полиолов в качестве основы для форполимеров с концевыми реакционноспособными акрилатными группами, таких как, например, смесь полипропиленгликоля и политетрагидрофурана или политетрагидрофурана и полиэфиров.

Функционализированный винилом форполимер предпочтительно представляет 40 собой эластомер, конкретнее, полиуретан (мет)акрилат и/или сополимер акрилонитрила/бутадиена с концевыми винильными группами.

Радикально отверждаемое вещество может состоять из одного из упомянутых выше компонентов. Однако радикально отверждаемое вещество предпочтительно содержит комбинацию двух, трех или более компонентов, которые могут быть отверждены 45 посредством радикальной полимеризации. Без привязки к какой-либо конкретной теории, применение двух или более акрилатов или метакрилатов позволяет получить композиции, имеющие одно или более различных полезных свойств, таких как, например, различные смачивающие свойства, различные поверхностные энергии, различные

реакционные способности, различные адгезивные свойства или различные характеристики разрушения.

Также может быть целесообразным ввести в радикально отверждаемое вещество, наряду с акрилатами и/или метакрилатами, дополнительные радикально отверждаемые компоненты не на основе акрилатов или метакрилатов. Как правило, такие дополнительные компоненты можно добавлять в форме мономеров, олигомеров или в виде форполимеров. Примерами таких компонентов являются стирол и различные алкилированные стирольные соединения (например, метилстирол), аллильные соединения, виниловые соединения, метиллильные соединения и т.п. Однако предпочтительно, когда количество таких дополнительных мономеров в веществе, если указанное вещество содержит в основном акрилаты или метакрилаты, составляет менее примерно 40%, конкретнее, менее примерно 30%, более предпочтительно менее примерно 20% и наиболее предпочтительно менее примерно 10% в расчете на общую массу радикально отверждаемых мономеров в радикально отверждаемом веществе.

Количество радикально отверждаемых компонентов, т.е. мономеров и необязательно олигомеров и/или форполимеров, в радикально отверждаемом веществе предпочтительно составляет примерно 10% масс. или более, более предпочтительно примерно 15% масс. или более, еще более предпочтительно примерно 20% масс. или более и наиболее предпочтительно примерно 30% масс. или более в расчете на общую массу радикально отверждаемого вещества. Количество соединений, которые можно полимеризовать посредством свободнорадикальной полимеризации предпочтительно составляет примерно 90% масс. или менее в расчете на все радикально отверждаемое вещество, более предпочтительно примерно 85% масс. или менее и наиболее предпочтительно примерно 80% масс. или менее.

В примере, который однако не предназначен для ограничения настоящего изобретения, радикально отверждаемое вещество может содержать одно, два, три или четыре соединений, выбранных из группы, состоящей из метил(мет)акрилата, тетрагидрофурил(мет)акрилата, лаурил(мет)акрилата, акрилата или метакрилата, содержащего эпоксидное кольцо, и алкандиенового (например, бутадиенового) форполимера с концевыми реакционноспособными акрилатными или метакрилатными группами.

Кроме того, радикально отверждаемое вещество может содержать один или более наполнителей. В двухкомпонентной полимеризуемой композиции наполнитель может содержаться в первом компоненте или во втором компоненте или в обоих компонентах.

Было обнаружено, что композиции, содержащие два или более наполнителей, проявляют удивительно хорошую прилипаемость к подложкам.

Наполнители, которые можно использовать в полимеризуемой композиции, включают тальк, слюду, волластонит, карбонат кальция, сульфат бария, карбонат магния, глину, диоксид алюминия, диоксид кремния, коллоидальный диоксид кремния, сульфаты кальция, углеродные волокна, стекловолокно, металлические волокна, песок на основе оксида кремния, активированный углерод, диоксид титана, гидроксид магния, цеолит, молибден, кизельгур, серицит, чистый кварцевый песок, гидроксид кальция, сульфит кальция, сульфат натрия, бентонит, графит, стеклянные частицы, стеклянные гранулы, наночастицы глины, каолинит, иллит, смектит, сепиолит, вермикулит, пиррофиллит, сауконит, сапонит, нонтронит, монтмориллонит, алюмосиликат магния, карбонаты металлов, полевой шпат, слюду, кварц и их смеси. Подходящие наполнители могут быть обработанными или необработанными. Типичные наполнители включают, без ограничения, тальк, карбонат кальция, коллоидальный диоксид кремния, глину или их

комбинацию. Можно использовать несколько указанных наполнителей. Например, полимеризуемая композиция может содержать коллоидальный диоксид кремния и обработанный (или необработанный) карбонат кальция.

Кроме того, в полимеризуемую композицию можно ввести органические наполнители. Примерами подходящих органических наполнителей являются наполнители, имеющие эластомерные свойства или свойства, улучшающие прочность при ударе. Примерами таких наполнителей являются полимеры со структурой ядро/оболочка, такие как, например, полимеры типа MBS (тройной сополимер метилметакрилата, бутадиена и стирола) или AIM (чисто акриловый модификатор ударопрочности), которые можно приобрести, например, под торговым названием Durastrength[®] (Дюрастренч) или Clearstrength[®] (Клиастренч) в компании Arkema, под торговым названием Paraloid[®] (Паралойд) в компании Dow Chemical или Blendex[®] (Блендекс) в компании KaneAce. Другими органическими наполнителями, которые можно использовать, являются эластомеры на основе блок-сополимеров стирола и бутадиена с чередованием блоков и т.п. (доступные, например, под торговым названием Kraton), а также хлорсульфированные полиэтилены, доступные, например, под торговым названием Hupalon или Tosoh CSM.

Наполнители можно использовать в концентрации, составляющей примерно 0% масс. или более, предпочтительно примерно 5% масс. или более и более предпочтительно примерно 10% масс. или более в расчете на общую массу радикально отверждаемого вещества. Наполнитель можно использовать в концентрации, составляющей примерно 50% масс. или менее, предпочтительно примерно 40% масс. или менее, более предпочтительно примерно 30% масс. или менее и наиболее предпочтительно примерно 25% масс. или менее в расчете на общую массу полимеризуемой композиции. Например, наполнитель может присутствовать в концентрации, составляющей от примерно 0% масс. до 50% масс. предпочтительно от примерно 5% масс. до примерно 40% масс. и более предпочтительно от примерно 10 до примерно 30% масс. в расчете на общую массу полимеризуемой композиции.

Неорганические наполнители вводят в полимеризуемую композицию предпочтительно в количестве, составляющем примерно от 0 до 40%, тогда как органические наполнители предпочтительно присутствуют в полимеризуемой композиции в количестве, составляющем от 0 до 50%.

Дополнительный аспект настоящего изобретения относится к композитным структурам, которые можно получить описанным выше способом.

Настоящее изобретение также относится к применению композиций, содержащих латентный алкилборан в качестве усилителя адгезии, для покрытия подложек, содержащих ненасыщенные звенья. В контексте такого применения подложки предпочтительно также содержат или включают EPDM, SBR и/или NBR. Особенно предпочтительно, если подложки состоят из EPDM, SBR и/или NBR.

Применительно к настоящему изобретению «усилитель адгезии» означает, что композиция используется для предварительной обработки подложки и сама по себе по существу не содержит агента, вызывающего распад комплексов. В целом, усилитель адгезии содержит композицию, которая представляет собой отклонение от предполагаемого применения, например, краску, герметик или адгезив. Подразумевают, что применяемый выше термин «по существу» означает, что композиция содержит менее примерно 5% масс., предпочтительно менее примерно 2% масс. агентов, вызывающих распад комплексов, и более предпочтительно не содержит указанных

агентов.

Согласно одному из особенно предпочтительных вариантов реализации изобретения композицию, описанную выше, применяют в качестве усилителя адгезии для адгезионного связывания подложек, содержащих ненасыщенные звенья. В этом случае предпочтительно, если композицию используют в качестве грунтовки для адгезионного связывания EPDM мембран или для ремонта или срачивания EPDM конвейерных лент. В случае ремонта конвейерных лент описанную выше композицию используют в качестве усилителя адгезии, на который наносят наполнитель для закрытия дефектов.

Как указано выше, композиция, содержащая латентный алкилборан, подходит в качестве средства предварительной обработки для срачивания или ремонта лент, конкретнее, конвейерных лент, изготовленных из EPDM или других материалов, на поверхности которых содержатся ненасыщенные звенья. Поэтому дополнительный аспект настоящего изобретения относится к способу срачивания эластичных лент, предпочтительно EPDM лент, содержащих армирующие элементы, включающему:

- а) по меньшей мере частичное оголение армирующих элементов лент,
- б) нанесение композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов латентного алкилборана, на армирующие элементы и необязательно на края лент,
- с) нанесение адгезива на участки, предварительно обработанные с помощью латентного алкилборана и
- д) отверждение адгезива с получением композитной структуры.

Термин «частичное оголение» армирующих элементов означает, что по меньшей мере часть покрытия из материала эластичной ленты, нанесенного на армирующие элементы, удаляют. В целом, нет необходимости в полном удалении материала эластичной ленты с армирующих элементов. В зависимости от толщины и размеров ленты такое удаление можно осуществить с помощью подходящего способа, например, путем вырезания материала ленты.

Под «краями лент» понимают участки ленты, на которых лента сужается от ее первоначальной толщины до толщины, установившейся после удаления материала ленты.

Армирующие элементы эластичной ленты предпочтительно состоят из тканого материала или ткани или стальных тросов. Когда лента содержит армирующие элементы, содержащие тканый материал или ткань, целесообразно удалять на конце ленты часть покрытия, состоящего из эластичного материала, расположенного выше или ниже армирующего элемента. В случае необходимости соединения двух концов ленты путем срачивания предпочтительно удалить материал ленты, расположенный выше армирующего элемента, на одном конце ленты и удалить материал ленты, расположенный ниже армирующего элемента, на другом конце ленты. Если лента содержит множество слоев армирующих элементов, то можно также удалить один или более из указанных слоев при условии, что после такого удаления лента все еще будет иметь по меньшей мере один слой армирующего элемента.

Количество удаленного материала ленты на двух концах ленты предпочтительно такого, что поверхность одного конца ленты образует плоскость (то есть, не должно образоваться никакого выступа) с поверхностью другого конца ленты, когда концы ленты, которые предполагают соединить, расположены друг над другом. Это имеет то преимущество, что можно избежать блокировки движения ленты во время ее предполагаемого применения через устройство для снятия покрытия с ленты или устройство для очистки ленты, например.

Когда армирующие элементы эластичной ленты состоят из стальных тросов, то также предпочтительно удалить материал ленты в пространстве между двумя стальными тросами одного конца ленты. В результате такого удаления концы ленты при сращивании можно не только поместить друг над другом, но вместо этого их также можно соединить таким образом, чтобы один конец стального троса одного конца ленты пролегал между двумя концами стального троса другого конца ленты и наоборот. В результате можно надежно и просто обеспечить наличие однородной поверхности у соединенной ленты без того, чтобы один из прежних концов ленты образовал выступ.

Аналогичным образом приведенные выше замечания применимы для предпочтительных вариантов реализации адгезива и композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан.

Адгезив можно применять в таком количестве, чтобы после отверждения он заполнял участок эластичной ленты, который в случае несращенной ленты был бы заполнен материалом эластичной ленты. Однако также возможно, чтобы адгезив заполнял только пространство между стальными тросами, при этом выше и/или ниже стальных тросов обеспечивают по меньшей мере один листообразный элемент, который по площади ограничен верхней и/или нижней стороной концов ленты. При такой конфигурации двух листообразных элементов, которые по площади ограничены верхней и нижней сторонами концов ленты, на участке соединения двух концов ленты после сращивания образуется многослойная структура, в которой слой стальных тросов и адгезива расположен между двух слоев листообразных элементов.

Соответственно, согласно одному из вариантов реализации способа, предложенного в настоящем изобретении, предпочтительно, если на участке оголенных армирующих элементов, в частности, стальных тросов, обеспечены листообразные элементы из материала эластичной ленты, которые проходят по всему участку оголенных армирующих элементов ленты, при этом композицию на стадии b) наносят на указанные элементы, при этом элементы на стадии c) приводят в контакт с нанесенным адгезивом с получением многослойной структуры, и такую многослойную структуру отверждают на стадии d).

Даже если армирующие элементы состоят из стальных тросов, предпочтительно осуществлять предложенный способ таким образом, чтобы полученная лента не имела выступа одного из двух прежних концов ленты на участке адгезионной связи. Это можно обеспечить, например, путем выравнивания поверхности ленты на указанном участке связи перед отверждением адгезива и удаления избытка адгезива.

По меньшей мере один листообразный элемент может состоять либо из того же материала, что и лента, либо из другого эластичного материала, при условии, что такой материал содержит на своей поверхности ненасыщенные звенья. Согласно одному из вариантов реализации изобретения листообразный элемент состоит из того же материала, что и лента, предпочтительно из EPDM. Согласно другому варианту реализации изобретения листообразный элемент состоит из вулканизированной резины.

Прочность сращенной ленты зависит по существу от площади поверхности, на которой перекрываются концы ленты или армирующие элементы двух концов ленты. Как правило, большая область перекрытия приводит к более сильной адгезионной связи. Когда лента, подвергаемая сращиванию, содержит армирующие элементы, состоящие из стальных тросов, длина участка сращивания (т.е. длина участка, на котором происходит сцепление концов стального троса обоих концов ленты) предпочтительно составляет по меньшей мере 140 мм, более предпочтительно по меньшей мере 160 мм. Более высокие значения длины участка сращивания, т.е. значения

более 300 мм, в целом больше не приводят к улучшению адгезионных связей. Поэтому из-за большего количества материала, необходимого для адгезива и композиции для предварительной обработки, значения длины участка срачивания более 300 мм являются менее предпочтительными.

5 Наконец, последний аспект настоящего изобретения относится к эластичной ленте, получаемой способом, рассмотренным выше.

10 Описанное выше изобретение обеспечивает простой и дешевый способ, с помощью которого можно адгезивно связывать или покрывать трудные для связывания материалы, содержащие или состоящие из EPDM, NBR или SBR или их смесей. В отличие от известного уровня техники предложенный способ сопровождается преимуществами, состоящими в увеличении времени открытой выдержки адгезива, уменьшении времени схватывания и улучшении устойчивости при хранении со стороны применяемых адгезивов. Кроме того, для связывания можно использовать коммерчески доступные акрилатные адгезивы, что позволяет связывать указанные материалы дешевым

15 способом.

Описанное выше изобретение также обеспечивает легкий способ срачивания эластичных лент, который позволяет избежать недостатков известного уровня техники, в частности, необходимости вулканизации резинового материала. В результате эффективной адгезии к подложке в целом отсутствует необходимость полного оголения армирующих элементов. Кроме того, отсутствует потребность в учете возможной несовместимости невулканизированной резины и ленты.

20 Настоящее изобретение описано ниже с применением нескольких неограничивающих примеров, которые однако никоим образом не предназначены для ограничения объема правовой охраны настоящей заявки.

25 Пример 1

Были исследованы усилители адгезии, содержащие различные количества комплексов органоборан-амин, с точки зрения адгезионного связывания NBR и SBR резины с адгезивом Sika Fast[®] (Сика Фаст)-5211NT (на основе тетрагидрофурилметакрилата). Для оценки исследуемого связывания NBR или SBR подложку, соответственно,

30 обрабатывали с помощью композиции усилителя адгезии, содержащей различные количества комплекса триэтилборан-диаминопропан (в растворе в гептане). Для проведения измерения усилитель адгезии наносили с помощью щетки. После нанесения усилителя адгезии и испарения в течение от 15 до 30 минут толщина слоя усилителя адгезии, оставшегося на подложке, составляла примерно 2 мкм. Затем на обработанный

35 участок наносили адгезив при толщине слоя 1 мм. Предел прочности при кручении адгезионной связи определяли с применением следующего протокола испытаний:

Прежде всего круглому алюминиевому испытательному образцу (в форме короны, внешний диаметр 25 мм; внутренний диаметр 15 мм) придавали шероховатость с помощью наждачной бумаги марки 60-100. Затем в указанный испытательный образец

40 вставляли круглую фторопластовую распорку, которая выступала за пределы испытательного образца и служила для установки толщины адгезива в 1 мм. Затем предварительно смешанный адгезив наносили на алюминиевый профиль. Далее алюминиевый профиль впрессовывали клейкой стороной в подложку, что привело к распределению адгезива на участке алюминиевого профиля минус распорка. Избыток адгезива, выдавленный из стыка при установке испытательного образца на подложку

45 удаляли с помощью шпателя. После отверждения адгезива при 23°C и 50% относительной влажности в течение 24 часов на алюминиевый испытательный образец устанавливали винт, служащий в качестве сопряженной детали и точки приложения

для испытательной установки. Затем испытательную установку использовали для определения предела прочности при кручении, при этом с помощью испытательного устройства измеряли крутящий момент при деформации адгезионной связи, причем предел прочности при кручении рассчитывали из указанного крутящего момента.

Приведенные значения соответствуют среднему значению, рассчитанному из трех отдельных измерений. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

		Серия концентраций боранового активатора (TEB-DAP)							ADPrep
		BO 0%	BO 2,5%	BO 5%	BO 10%	BO 15%	BO 20%	BO 25%	
NBR желтая резина	Предварительная обработка	BO 0%	BO 2,5%	BO 5%	BO 10%	BO 15%	BO 20%	BO 25%	ADPrep
	Адгезив	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT
	Предел прочности при кручении [МПа]	0,42	5,88	5,32	6,92	6,31	4,83	6,35	0,33
SBR черная резина	Предварительная обработка	BO 0%	BO 2,5%	BO 5%	BO 10%	BO 15%	BO 20%	BO 25%	ADPrep
	Адгезив	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT	5211INT
	Предел прочности при кручении [МПа]	1,57	3,92	3,97	4,18	3,93	2,48	2,91	1,42

BO = Борановый комплекс в растворе в гептане, численное значение приведено в масс. процентах

TEB-DAP = Комплекс триэтилборан-диаминопропан

ADPrep = Sika[®] (Сика) ADPrep (обычная грунтовка для 2-компонентных акрилатных адгезивов)

5211INT = SikaFast[®] (СикаФаст)-5211INT

Было обнаружено, что при количествах комплекса триэтилборан-диаминопропан в грунтовке, составляющих всего 2,5% масс., возможно значительное улучшение предела прочности при кручении адгезива по сравнению с обработкой с применением обычной грунтовки, состоящей из различных мономерных акрилатов и дигидроксibenзола, и также изопропанола.

Пример 2

Усилитель адгезии, содержащий 15% масс. комплекса триэтилборан-диаминопропан (в растворе в гептане), исследовали, как в примере 1, с применением различных адгезивов. Контрольный образец, применяемый вместо указанного комплекса триэтилборан-диаминопропан, представлял собой изопропанол. Предел прочности при кручении адгезионных связей определяли, как в примере 1. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице 2. При применении комплекса триэтилборан-диаминопропан выявлено значительное влияние на предел прочности при кручении по сравнению с применением изопропанола в качестве контрольного образца. Однако грунтовка, содержащая комплекс триэтилборан-диаминопропан, не продемонстрировала улучшение предела прочности при кручении при применении двух технических полиуретановых адгезивов (SikaGlaze[®] (СикаГлейз)IG-50 и Silaflex[®] (СикаФлекс)-221) по сравнению с образцом, для которого подложку не обрабатывали комплексом триэтилборан-диаминопропан.

Таблица 2. Комбинация боранового активатора (BO, 15 масс. %) с различными адгезивами/герметиками

NBR						
Предварительная обработка	BO 15%	BO 15%	BO 15%	IPA	IPA	IPA
Адгезив	5211NT	IG50	SikaFlex-221	5211NT	IG50	SikaFlex-221
Предел прочности при кручении [МПа] ¹	6,31	0,95	0,61	0,18	0,98	1,27
SBR						
Предварительная обработка	BO 15%	BO 15%	BO 15%	IPA	IPA	IPA
Адгезив	5211NT	IG50	SikaFlex-221	5211NT	IG50	SikaFlex-221
Предел прочности при кручении [МПа] ¹	3,93	0,79	0,74	1,64	1,10	1,28

¹ = Среднее значение, рассчитанное из трех отдельных измерений

IPA = Изопропанол

IG50 = SikaGlaze® (СикаГлейз)IG50

Пример 3

Две различные EPDM подложки обрабатывали, как в примере 1, изопропиловым спиртом (IPA), 2,5% масс. или 15% масс. комплексом триэтилборан-диаминопропан в гексане. Затем предварительно обработанные подложки оставляли для испарения и наносили различные адгезивы. Далее после 18 дней хранения при комнатной температуре определяли среднюю силу отлипания согласно DIN EN ISO 11339:2010-06 на единицу ширины в 100 мм/мин. Толщина слоя адгезива для этого определения составляла 1 мм. Результаты измерений приведены ниже в таблице 3.

Таблица 3

	EPDM Sika Предварительная обработка с применением IPA		EPDM Sika Предварительная обработка с применением 2,5% BO		EPDM Sika Предварительная обработка с применением 15% BO	
SikaFast-5211NT	1,25 Н/мм	Отдираание подложки (вблизи поверхности)	1,18 Н/мм	SF	1,36 Н/мм	SF
SikaFlex-20AT	-		1,68 Н/мм	SCF	0,22 Н/мм	AF
SikaFlex-221	-		0,18 Н/мм	AF	0,02 Н/мм	AF
	EPDM Rocholl IPA		EPDM Rocholl 2,5% BO		EPDM Rocholl 15% BO	
SikaFast-5211NT	0,77 Н/мм	AF	4,61 Н/мм	SF	4,33 Н/мм	SF
SikaFlex-20AT	3,15 Н/мм	CF	2,48 Н/мм	75% CF, 25% AF	0,07 Н/мм	AF

EPDM Sika = SikaPlan Facade, тонкий и низкопрочный материал с перфорационными отверстиями (для проницаемости для водяных паров)

EPDM Rocholl = материал Semperit

CF = когезионное разрушение адгезива

AF = адгезионное разрушение (адгезив отделялся от подложки)

SF = разрушение исследуемого материала

SCF = когезионное разрушение адгезива вблизи подложки

В случае комбинации EPDM с акрилатным адгезивом (SikaFast® (СикаФаст)-5211NT) во всех случаях было обнаружено разрушение подложки (SF), что указывает на

разрушение исследуемого материала. Напротив, в случаях применения сшивающихся под действием влаги адгезивов (Sikaflex[®] (СикаФлекс)-20АТ и Sika-flex[®] (СикаФлекс)-221) в большинстве случаев определяли адгезионное разрушение (AF), при котором адгезив отделялся от подложки. Кроме того, в некоторых случаях было обнаружено когезионное разрушение (CF), при котором происходил разрыв адгезива.

Соответственно, очевидно, что предложенный в настоящем изобретении способ, в котором используют латентные алкилбораны в качестве грунтовок, позволяет обеспечить улучшенную адгезию радикально отверждаемых адгезивов к подложкам, таким как EPDM, NBR и SBR.

Пример 4

Подложку на основе EPDM (материал конвейерных лент) обрабатывали с помощью различных композиций, как в примере 1. Затем на предварительно обработанную подложку наносили адгезив SikaFast[®] (СикаФаст)-5211NT и отверждали. Применяли следующие композиции 1. чистый этилацетат, 2. смесь 10% масс. триэтилборана-1,3-диаминопропана и 90% масс. этилацетата, 3. смесь 10% масс. триэтилборана-диэтилентриамина и 90% масс. этилацетата и 4. смесь 10% масс. трибутилборана-метоксипропиламина и 90% масс. этилацетата. После нанесения каждой композиции и испарения растворителя наносили гранулу адгезива SikaFast[®] (СикаФаст)-5211NT.

Размеры гранулы адгезива составляли 12,5 мм × 5 мм × 125 мм, при этом указанную гранулу наносили путем размещения на предварительно обработанную подложку плоской формы с выемкой приведенных выше размеров, введения адгезива в указанную выемку и отверждения его при 23°C/50% относительной влажности в течение 24 часов. После того, как произошло отверждение, адгезию гранулы оценивали путем попытки отодрать ручным способом гранулу от подложки. В случае первой композиции было очевидно, что после отверждения гранулы адгезива ее можно легко отодрать от подложки вручную. В случае остальных композиций необходимо было большое усилие, чтобы отделить гранулу от подложки. Такой результат примерно соответствует наблюдениям, сделанным в примерах 1-3. В третьем случае гранулу уже невозможно было отделить от подложки вручную без разрушения гранулы.

Пример 5

Как описано в примере 4, подложка на основе EPDM (материал конвейерных лент) была предварительно обработана с помощью различных композиций согласно таблице 4.

Затем предел прочности при кручении адгезива (SikaFast-5221 NT), нанесенного на предварительно обработанную поверхность, определяли, как описано в примере 1. Результаты и композиции, применяемые в указанных исследованиях, приведены ниже в таблице 4:

Таблица 4

	1	2	3	4	5	6	7
Предварительная обработка EPDM							
Этилацетат	100	80	100	99	90	75	50
Борановый комплекс ¹		10	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
THFMA ²		10		1	10	25	50
Всего	100	100	100,1	100,1	100,1	100,1	100,1
Предел прочности при кручении [МПа]	0,5	5,8	2,5	4,7	4,4	1,4	1,2

¹ Комплекс триэтилборан-1,3-диаминопропан; ² Тетрагидрофурилметакрилат
Пример б

Как описано в примере 4, подложку на основе EPDM (материал конвейерных лент) предварительно обрабатывали с помощью различных композиций по аналогии с примером 1.

Затем, как и в примере 4, гранулы различных адгезивных систем наносили на предварительно обработанные подложки и отверждали в течение 7 дней при 23°C/50% относительной влажности. Адгезию гранул такой адгезионной связи определяли, как описано в примере 4. Результаты и композиции, применяемые в указанных исследованиях, приведены ниже в таблице 5:

Таблица 5

Предварительная обработка EPDM	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
Этилацетат	100	90	80	80
Борановый комплекс ¹		10	10	10
THFMA ²			10	
Диметиламиноэтилметакрилат				10
Всего	100	100	100	100
Адгезия гранул к EPDM				
SikaFast-5211 NT	Нет адгезии	Средняя адгезия	Хорошая адгезия	Хорошая адгезия
SikaTack Plus	Нет адгезии	Нет адгезии		
SikaFlex-221	Нет адгезии	Нет адгезии		

¹ Комплекс триэтилборан-1,3-диаминопропан; ² Тетрагидрофурилметакрилат

Результаты указанных исследований показали, что адгезию акрилатных адгезивов, таких как SikaFast-5211 NT, на EPDM можно дополнительно улучшить путем предварительной обработки с применением комбинации боранового комплекса и акрилатов по сравнению с применением боранового комплекса без акрилатов. Кроме того, сравнение образцов 3 и 4 показало, что природа акрилата не оказывает существенного влияния на достигнутую адгезию. Напротив, при применении двух адгезивов на основе полиуретана SikaTack Plus и SikaFlex-221, не содержащих радикально отверждаемых мономеров, улучшение адгезии после поверхностной обработки с

применением боранов отсутствует.

Пример 7

В соответствии с примером 1 различные подложки сначала очищали с помощью этилацетата, а затем предварительно обрабатывали композицией, содержащей 80% масс. этилацетата, 10% масс. комплекса триэтилборан-1,3-диаминопропан и 10% масс. тетрагидрофурилметакрилата. Потом на подложки, предварительно обработанные таким образом, наносили различные адгезивы, при этом указанные адгезивы включали два акрилатных адгезива (SikaFast-5211 NT и ScotchWeld DP 810), а также два эпоксидных адгезива (SikaPower 477-R и ScotchWeld DP 490). Пределы прочности при кручении адгезионных связей определяли, используя протокол испытаний, описанный в примере 1, полученные значения для различных подложек представлены ниже в таблице 6:

Таблица 6

Подложка	SBR Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490
Очистка с применением этилацетата	0,1 100%AF 0,2 100%AF	7,5 95%AF/5% SF 8,2 70%AF/30% SF	2,8 100%AF 3,0 100%AF	10,6 100%SF 10,4 100%SF
Борановый активатор	5,8 60%CF/40% AF 7,0 70%CF/30% AF	6,9 100%AF 7,7 100%AF	9,2 100%AF 7,8 100%AF	8,2 100%AF 8,6 90%AF/10%SF
Подложка	NBR Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490
Очистка с применением этилацетата	1,9 100%AF 1,8 100%AF	3,5 50% SF /50% AF 3,0 SF40%AF60%	2,0 AF100% 1,4 AF100%	5,2 100%SF 5,6 100%SF
Борановый активатор	4,2 CF10%/AF90% 3,9 CF10%A/B90%	2,3 5%SF/95% AF 3,0 10%SF/90%AF	4,0 100%AF 4,1 100%AF	4,0 100%AF 4,3 100%AF
Подложка	EPDM Rocholl			
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 810	ScotchWeld DP 490
Очистка с применением этилацетата	4,0 100%SF 3,1 100%SF	1,6 100%AF 1,5 100%AF		4,2 100%SF 3,4 100%SF
Борановый активатор	4,7 60%CF/40%AF* 4,8 60%CF/40%AF*	1,6 100%AF 1,7 100%AF		1,9 100%SF 2,0 100%SF

В таблице 6 AF обозначает адгезионное разрушение, SF обозначает разрушение подложки и CF обозначает когезионное разрушение. Численные показатели предела прочности при кручении приведены в МПа. * показывает адгезионное разрушение алюминиевого испытательного образца. В каждом случае приведенные значения представляют собой значения, рассчитанные из двух отдельных измерений.

Результаты проведенных исследований показали, что в случае двух акрилатных адгезивов предварительная обработка с применением смеси борановый комплекс/ акрилат приводит к увеличению предела прочности при кручении адгезионной связи. Напротив, при применении эпоксидных адгезивов предварительная обработка не приводит к какому-либо явному улучшению предела прочности при кручении.

Кроме того, была определена сила отлипания адгезивов на различных подложках. Измерения и образцы, необходимые для этой цели, проводили/получали тем же способом, что и в примере 2. Композицией, применяемой для предварительной обработки, была, как описано выше, композиция, содержащая 80% масс. этилацетата, 10% масс. комплекса триэтилборан-1,3-диаминопропан и 10% масс. тетрагидрофурилметакрилата. Результаты проведенных исследований представлены ниже в таблице 7.

Таблица 7

Подложка	Rocholl EPDM			TPO мембрана Sarnafil® (Сарнафил) TS-77-15	PVC мембрана SikaPlan® (СикаПлан) 15 G
	SikaFast-5211 NT	SikaPower 477-R	ScotchWeld DP 490	SikaFast-5211 NT	SikaFast- 5211 NT
Очистка с применением этилацетата	4,9 Н/мм 70%SF/30%AF	0,67 Н/мм 100%AF	2,7 Н/мм 100%AF	0,46 Н/мм 100%AF	1,7 Н/мм 100%AF
Борановый активатор	4,9 Н/мм 100%SF	1,1 Н/мм 100%AF	3,0 Н/мм 100%SF	0 Н/мм 100%AF	2,1 Н/мм 100%AF

В указанной таблице AF обозначает адгезивное разрушение и SF обозначает разрушение подложки. Улучшение адгезионного связывания наглядно видно либо из увеличения силы отлипания, либо из увеличения доли разрушения подложки относительно адгезивного разрушения.

Исследование силы отлипания также свидетельствует о том, что, что предварительная обработка EPDM с помощью борановых комплексов приводит к улучшению адгезионного связывания. Напротив, в случае подложек, таких как PVC (поливинилхлоридные) и TPO мембраны (TPO = термопластичный полиолефин), не содержащих ненасыщенные звенья, невозможно обнаружить улучшение адгезионного связывания. Из этого можно сделать вывод, что ненасыщенные звенья в подложке встраиваются по меньшей мере частично в полимер адгезива при его формировании, явление, невозможное в случае PVC и TPO подложек.

Пример 8: Сращивание концов ленты, армированной тканью

Были обеспечены два испытательных образца с размерами 16 мм × 25 мм × 100 мм (тип ленты 1600 EP 630/4 8/3V), имеющие разрезы длиной 25 мм и глубиной 8 мм, позволяющие разместить концы ленты внахлест друг на друга. Армирование тканым материалом на обоих концах ленты оставалось нетронутым. Далее участки для соединения очищали изопропанолом, этилацетатом и ксилолом (в таком порядке) и поверхность связывания покрывали смесью, содержащей 10% масс. комплекса триэтилборан-1,3-диаминопропан, 10% масс. THFMA (тетрагидрофурилметакрилата) и 80% масс. этилацетата; после нанесения такого покрытия растворитель оставляли испаряться. Поверхность, предварительно обработанная таким образом, содержала адгезив SikaFast-5211 NT, нанесенный на нее, два конца ленты соединяли друг с другом и адгезив отверждали, как указано в таблице 8. Затем определяли прочность на срез при растяжении сращенных испытательных образцов согласно EN 1465 при 23°C и 50% относительной влажности (rh). Результаты проведенных измерений также приведены

в таблице 8.

Таблица 8

Условия отверждения	Прочность на срез при растяжении [МПа]
7 дней, комнатная температура	4,15
30 дней комнатная температура	4,48
28 дней 40°C	4,58
14 дней 40°C/100% rh	2,59

Пример 9: Сращивание концов ленты, усиленной стальными тросами

Два конца 500 мм ленты Continental ST 500K, содержащей в каждом случае четыре стальных троса толщиной 2,7 мм, были подготовлены таким образом, чтобы стальные тросы были оголены, а края лент были врезаны под углом. Толщина нижней и верхней сторон составляла 4 и 5 мм, соответственно. Для каждого отдельного измерения оголенные стальные тросы укорачивали до одинаковой длины, составляющей от 120 до 300 мм, и вставляли друг в друга таким образом, чтобы концы стального троса одной ленты пролегали между концами стального троса другой ленты. Участки краев и тросов, которые должны быть соединены, очищали изопропанолом, этилацетатом и ксилолом (в таком порядке) и поверхность связывания покрывали смесью, содержащей 10% масс. комплекса триэтилборан-1,3-диаминопропан, 10% масс. THFMA и 80% масс. этилацетата. Затем оставляли испаряться растворитель. На участок, предварительно обработанный таким образом, наносили адгезив SikaFast-5211 NT.

Кроме того, для некоторых из испытательных образцов использовали тонкий слой материала испытательного образца. Такой материал размещали выше и ниже стальных тросов таким образом, чтобы соединение образовало многослойную структуру, состоящую из тонких слоев и слоя адгезив/стальной трос. В этом случае поверхности тонких слоев материала испытательного образца, соединенного с адгезивом, также очищали и предварительно обрабатывали, как описано выше.

Перед отверждением поверхность всех испытательных образцов выравнивали для получения однородной поверхности. Полученные испытательные образцы отверждали и испытывали на прочность адгезионной связи путем фиксирования двух концов полученных испытательных образцов в зажимном устройстве. Затем зажимное устройство раздвигали со скоростью 50 мм/мин. В каждом случае определяли максимальную силу, затраченную на разрушение ленты (F_{max}) в Н. Результаты измерений приведены ниже в таблице 9.

Таблица 9

Обозначение испытательного образца	Fmax [N]
Проволока	7774
Испытательный образец без срачивания	24628
Испытательный образец с длиной участка срачивания 120 мм ¹	15637
Испытательный образец с длиной участка срачивания 120 мм ²	20554
Испытательный образец с длиной участка срачивания 140 мм ¹	19173
Испытательный образец с длиной участка срачивания 140 мм ²	21437
Испытательный образец с длиной участка срачивания 160 мм ¹	21369
Испытательный образец с длиной участка срачивания 160 мм ²	23395
Испытательный образец с длиной участка срачивания 200 мм ¹	21707
Испытательный образец с длиной участка срачивания 200 мм ²	24280
Испытательный образец с длиной участка срачивания 300 мм ¹	23342
Испытательный образец с длиной участка срачивания 300 мм ²	22959

¹ Участок срачивания содержал только стальные тросы и адгезив;

² Участок срачивания содержал многослойную структуру из двух слоев материала испытательного образца, расположенного вокруг стальных тросов/адгезива в виде промежуточного слоя.

В случае испытательных образцов с длиной участка срачивания 120 мм и 140 мм определяли разрушение участка срачивания, хотя в каждом случае потребовались силы в диапазоне от 15000 до 21500 Н. В случае длин участков срачивания 160 мм или более, связи выдерживали, но ленты на участке материала ленты или тросов деформировались. Для этой цели потребовались силы, составляющие более 20000 Н.

(57) Формула изобретения

1. Способ обработки подложек, включающий

а) нанесение композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов указанного латентного алкилборана, на подложку (1), содержащую материал с ненасыщенными звеньями, где указанный материал, содержащий ненасыщенные звенья, представляет собой материал на основе этилен-пропилен-диенового сополимера (EPDM), бутадиен-акрилонитрильного каучука (NBR), бутадиенстирольного каучука (SBR) или их смеси,

б) нанесение радикально отверждаемого вещества на указанную подложку (1), предварительно обработанную указанным латентным алкилбораном, и

с) отверждение указанного радикально отверждаемого вещества с получением композитной структуры.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное радикально отверждаемое вещество представляет собой краску, покрытие, уплотняющий материал, адгезив или наполнитель.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что между стадией б) и стадией с) указанную подложку (1) приводят в контакт с подложкой (2) таким образом, что указанное радикально отверждаемое вещество размещается между двумя указанными подложками, при этом указанное радикально отверждающееся вещество находится в форме адгезива.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная подложка (1) состоит из указанного материала с ненасыщенными звеньями.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанное радикально отверждаемое

вещество представляет собой вещество на основе акрилатов, предпочтительно акрилатный адгезив.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что рН указанной композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан, составляет 7 или более.

5 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что указанная композиция, содержащая по меньшей мере один латентный алкилборан, дополнительно содержит растворитель, предпочтительно выбранный из гексана, гептана, ксилола, этилацетата или их смесей, и/или содержит по меньшей мере один радикально отверждаемый мономер, предпочтительно акрилат.

10 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что концентрация указанного по меньшей мере одного латентного алкилборана в указанной композиции составляет от 2,5 до 30 мас.%, предпочтительно от 2,5 до 20 мас.%.

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что указанный латентный алкилборан, нанесенный на указанную подложку, приводят в контакт с агентом,
15 вызывающим распад комплексов, предпочтительно выбранным из органических или неорганических кислот, изоцианатов или кислот Льюиса.

10. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что указанный латентный алкилборан присутствует в форме комплекса триалкилборан-амин, в котором указанные алкильные группы являются одинаковыми или различными и содержат от 1 до 6,
20 предпочтительно от 1 до 4 атомов углерода.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что указанный амин в комплексе триалкилборан-амин находится в форме алкилендиамин, содержащего по меньшей мере одну первичную аминогруппу, в котором указанная алкиленовая группа содержит предпочтительно от 2 до 6, более предпочтительно от 2 до 4 углеродных атомов.

25 12. Композитная структура, получаемая способом по любому из пп.1-11.

13. Применение композиции, содержащей латентный алкилборан, в качестве грунтовки для обработки подложек, содержащих ненасыщенные звенья, где указанные подложки выполнены из материала на основе EPDM, NBR, SBR или их смеси.

14. Применение композиции, содержащей латентный алкилборан, в качестве
30 грунтовки для адгезионного связывания подложек, содержащих ненасыщенные звенья, где указанные подложки выполнены из материала на основе EPDM, NBR, SBR или их смеси, или для ремонта или сращивания конвейерных лент из EPDM.

15. Применение по п.14, отличающееся тем, что указанные подложки представляют собой мембраны из EPDM.

35 16. Способ сращивания эластичных лент, выбранных из EPDM, NBR или SBR лент, содержащих армирующие элементы, включающий:

а) по меньшей мере частичное оголение армирующих элементов лент,

б) нанесение композиции, содержащей по меньшей мере один латентный алкилборан и по существу не содержащей агентов, вызывающих распад комплексов латентного
40 алкилборана, на указанные армирующие элементы и необязательно на края указанных лент,

с) нанесение адгезива на участки, предварительно обработанные указанным латентным алкилбораном, и

d) отверждение указанного адгезива с получением композитной структуры.

45 17. Способ по п.16, отличающийся тем, что на указанном участке с оголенными армирующими элементами обеспечены листовые элементы из материала эластичной ленты, которые проходят по всему указанному участку оголенных армирующих элементов ленты, при этом на указанные элементы на стадии b) наносят указанную

композицию, при этом указанные элементы на стадии с) приводят в контакт с указанным нанесенным адгезивом с получением многослойной структуры, и указанную многослойную структуру отверждают на стадии d).

18. Эластичная лента, полученная способом по п.16 или 17.

5

10

15

20

25

30

35

40

45