

RU 2682168 C1

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



(19)

RU

(11)

2 682 168

(13) C1

(51) МПК

C08G 59/12 (2006.01)

C08G 59/50 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C08G 59/12 (2018.08); C08G 59/50 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2016124166, 17.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
17.11.2014Дата регистрации:
15.03.2019

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
18.11.2013 US 61/905,374

(45) Опубликовано: 15.03.2019 Бюл. № 8

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 20.06.2016(86) Заявка РСТ:
US 2014/065940 (17.11.2014)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/073965 (21.05.2015)Адрес для переписки:
105082, Москва, Спартаковский пер., 2, стр. 1,
секция 1, этаж 3, ЕВРОМАРКПАТ

(54) Содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир

(57) Реферат:

Изобретение относится к сложным полиэфирам с концевыми эпоксигруппами. Предложен содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир, обладающий структурой (I), где R¹ соответствует структуре (II), G имеет структуру (III), -A- обозначает двухвалентную алкильную группу, -CA- обозначает двухвалентную циклоалкильную группу и -R²- обозначает двухвалентную органическую группу. Технический результат – предложенный сложный полиэфир, содержащий концевые эпоксигруппы, обладает низкой вязкостью в диапазоне температур от 25 до 70°C, что облегчает его

(72) Автор(ы):

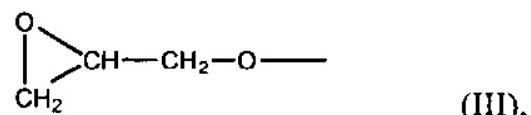
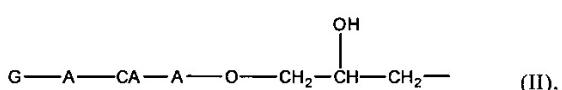
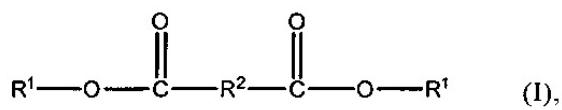
ЗУПАНЦИЦ Джозеф Дж. (US),
МЕРИН Амира А. (US),
ВЬЕТТИ Дэвид Э. (US)

(73) Патентообладатель(и):

РОМ ЭНД ХААС КОМПАНИ (US)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 3395128 A, 30.07.1968. US
20080081883 A1, 03.04.2008. US 3576903 A,
27.04.1971. US 3836485 A, 17.09.1974. SU
523909 A, 05.08.1976.

RU 2682168 C1

использование в качестве сореагента при
получении клеев. 3 з.п. ф-лы, 12 табл., 52 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC
C08G 59/12 (2018.08); C08G 59/50 (2018.08)

(21)(22) Application: 2016124166, 17.11.2014

(24) Effective date for property rights:
17.11.2014

Registration date:
15.03.2019

Priority:

(30) Convention priority:
18.11.2013 US 61/905,374

(45) Date of publication: 15.03.2019 Bull. № 8

(85) Commencement of national phase: 20.06.2016

(86) PCT application:
US 2014/065940 (17.11.2014)

(87) PCT publication:
WO 2015/073965 (21.05.2015)

Mail address:
105082, Moskva, Spartakovskij per., 2, str. 1,
sektsiya 1, etazh 3, EVROMARKPAT

(72) Inventor(s):

ZUPANTSITS Dzhozef Dzh. (US),
MERIN Amira A. (US),
VETTI Dejvid E. (US)

(73) Proprietor(s):

Rohm and Haas Company (US)

RU 2682168 C1

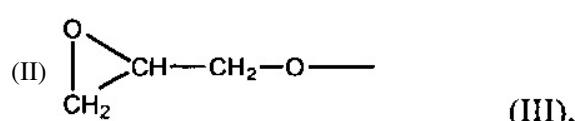
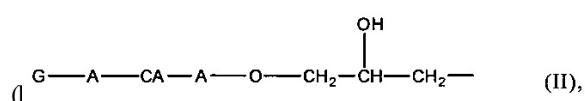
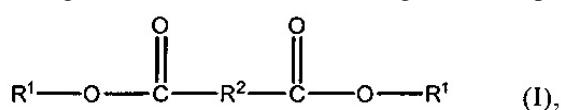
RU 2682168 C1

(54) EPOXY-TERMINATED POLYESTER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to epoxy-terminated polyesters. Disclosed is a polyester comprising terminal epoxy groups having structure (I), where R¹ corresponds to structure (II), G has structure (III), -A- denotes a divalent alkyl group, -CA- denotes a divalent cycloalkyl group, and -R²- denotes a divalent organic group.



(III).

EFFECT: disclosed epoxy-terminated polyester has a low viscosity in the temperature range from 25 to 70 °C, which enables its use as a co-agent in the preparation of adhesives.

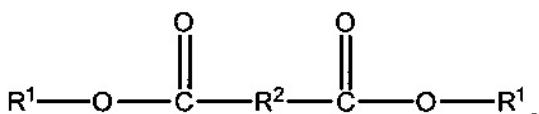
4 cl, 12 tbl, 52 ex

Содержащие концевые эпоксигруппы соединения применимы для различных целей. Например, содержащие концевые эпоксигруппы соединения могут вступать в химические реакции друг с другом или с одним или большим количеством сореагентов с образованием полимеров, которые обладают высокой молекулярной массой и/или являются сшитыми. Такие полимеры часто применимы для одной или большего количества самых различных целей, таких как, например, использование в качестве клеев.

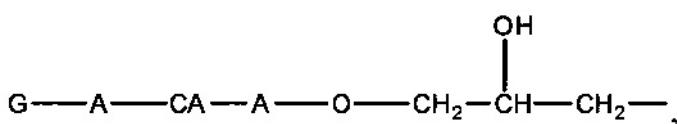
В US 2008/0081883 описаны сложные полиэфиры полиолов, которые являются продуктами реакции 2,5-фурандикарбоновой кислоты и полиэпоксидов. Необходимо получить содержащие концевые эпоксигруппы соединения, которые легко вступают в реакцию с полиаминами, с образованием полезных kleящих композиций, таких как, например, клеи для ламинарирования. Кроме того, необходимо получить содержащие концевые эпоксигруппы соединения, которые обладают необходимой низкой вязкостью в диапазоне температуры от примерно 25 до примерно 70°C.

15 КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

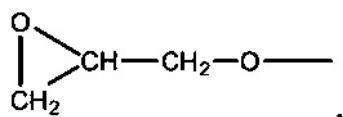
Первым объектом настоящего изобретения является содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир, обладающий структурой



R^1 - обозначает



G - обозначает

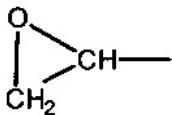


- A - обозначает двухвалентную алкильную группу, - CA - обозначает двухвалентную циклоалкильную группу и - R^2 - обозначает двухвалентную органическую группу.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

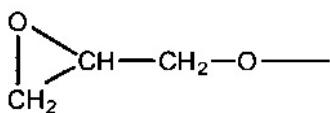
35 При использовании в настоящем изобретении приведенные ниже термины обладают указанными определениями, если из контекста явно не следует иное.

Содержащее концевые эпоксигруппы соединение означает соединение, которое содержит одну или большее количество структур I



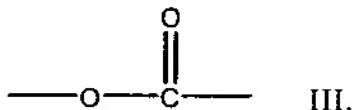
I.

Диэпоксид означает соединение, содержащее точно две группы, обладающие структурой I. Соединение, содержащее концевые глицидильные простые эфирные группы, означает соединение, которое содержит одну или большее количество структур II



II.

5 Сложноэфирный мостик обладает структурой III



III.

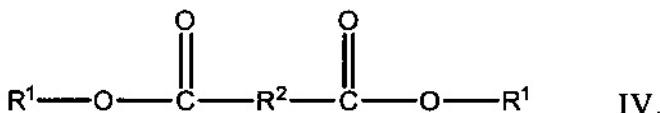
Сложный полиэфир означает соединение, которое содержит два или большее

- 10 количество сложноэфирных мостиков. Полиол означает соединение, которое содержит одну или большее количество групп -OH. Диол означает соединение, которое содержит точно две группы -OH. Полиамин означает соединение, которое содержит две или большее количество аминогрупп; аминогруппы могут быть первичными или вторичными или может содержаться их комбинация. Диамин означает соединение, которое содержит точно две 15 аминогруппы; диамин может содержать две первичные аминогруппы, две вторичные аминогруппы или одну первичную аминогруппу и одну вторичную аминогруппу. Дикарбоновая кислота означает соединение, содержащее точно две группы -COOH.

- 20 Алифатическая группа означает группу, которая содержит только атомы углерода и водорода и которая не содержит ароматических колец. Циклоалифатическая группа означает алифатическую группу, которая содержит одну или большее количество циклических структур. Алкильная группа означает алифатическую группу, которая не содержит двойных связей. Циклоалкильная группа означает алкильную группу, которая содержит одну или большее количество циклических структур. Ароматическая группа 25 означает любую группу, содержащую ароматическое кольцо.

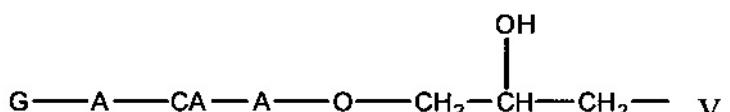
- Если в настоящем изобретении указано, что отношение составляет X:1 или более, это означает, что отношение составляет Y:1, где Y больше или равно X. Например, если указано, что отношение составляет 3:1 или более, то отношение может составлять 3:1 или 5:1, или 100:1, но не может составлять 2:1. Аналогичным образом, если в 30 настоящем изобретении указано, что отношение составляет W:1 или менее, это означает, что отношение составляет Z:1, где Z меньше или равно W. Например, если указано, что отношение составляет 15:1 или менее, то отношение может составлять 15:1 или 10:1, или 0,1:1 но не может составлять 20:1.

- 35 Композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, включает содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир, обладающий структурой IV



IV.

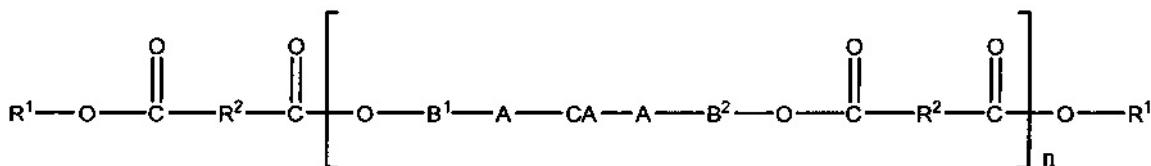
- 40 В структуре IV две группы -R¹ могут быть одинаковыми или разными. Каждая группа R¹ обладает структурой V



45 Группа -R²- представляет собой двухвалентную органическую группу, содержащую менее 50 атомов углерода. Группа G- обладает структурой II, определенной выше в

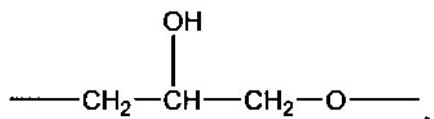
настоящем изобретении. Группа -СА- представляет собой циклоалкильную группу. Группа -А- представляет собой двухвалентную алкильную группу.

В дополнение к одному или большему количеству соединений, обладающих структурой IV, композиция, предлагаемая в настоящем изобретении, также может 5 включать одно или большее количество соединений, обладающих структурой IVA

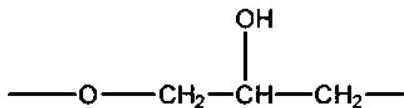


IVA,

где B^1 обладает структурой

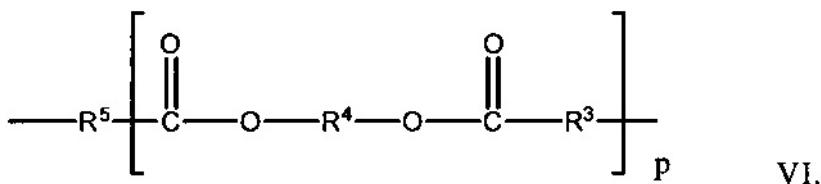


B^2 обладает структурой



и n равно от 1 до 6.

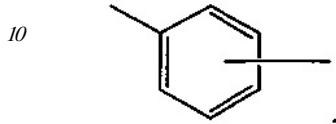
Предпочтительно, если $-R^2-$ обозначает группу, обладающую структурой VI



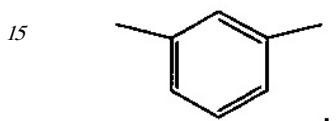
30 Значение p равно от 0 до 20. Предпочтительно, если p равно от 0 до 10; более предпочтительно от 0 до 5. Каждый $-R^3-$, каждый $-R^4-$ и каждый $-R^5-$ независимо друг от друга обозначает двухвалентную органическую группу. Если в отдельной группе $-R^2-$ p равно 2 или более, то разные группы $-R^3-$ могут быть одинаковыми или отличаться 35 друг от друга. Если в отдельной группе $-R^2-$ p равно 2 или более, то разные группы $-R^4-$ могут быть одинаковыми или отличаться друг от друга.

40 Предпочтительно, если $-R^3-$ выбран из группы, включающей одну или большее количество двухвалентных алифатических и циклоалифатических групп, одну или большее количество двухвалентных ароматических углеводородных групп или их комбинацию. Из числа алифатических групп предпочтительными являются алкильные группы; более предпочтительными являются линейные или разветвленные алкильные группы; более предпочтительными являются линейные алкильные группы. Из числа алифатических групп предпочтительными являются такие, которые содержат 1 или 45 большее количество атомов углерода; более предпочтительными являются такие, которые содержат 2 или большее количество атомов углерода; более предпочтительными являются такие, которые содержат 3 или большее количество атомов углерода. Из числа алифатических групп предпочтительными являются такие,

которые содержат 12 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительными являются такие, которые содержат 8 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительными являются такие, которые содержат 6 или меньшее количество атомов углерода. Из числа алифатических групп предпочтительной 5 является группа $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$. Из числа циклоалифатических групп предпочтительными являются 1,2-циклогексан, 1,3-циклогексан и 1,4-циклогексан. Из числа ароматических групп предпочтительными являются такие, которые обладают структурой

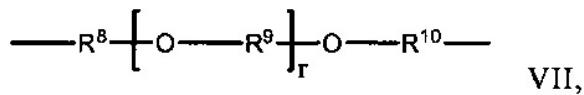


включая смеси изомеров; более предпочтительным является



Группы, которые являются подходящими и предпочтительными для использования 20 в качестве $-\text{R}^5-$, являются такими же, как для использования в качестве $-\text{R}^3-$. Группа $-\text{R}^5-$ может отличаться от всех групп $-\text{R}^3-$ или $-\text{R}^5-$ может быть такой же, как одна или все группы $-\text{R}^3-$.

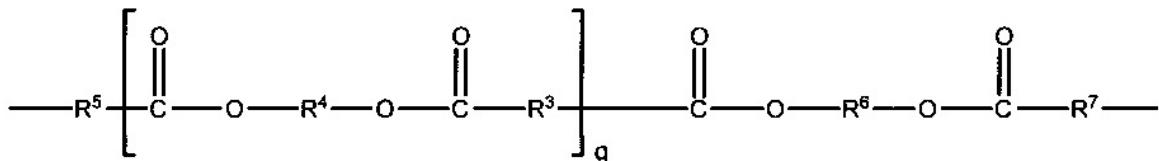
Предпочтительно, если $-\text{R}^4-$ обозначает алифатическую или циклоалифатическую 25 группу, или обозначает алифатическую простую эфирную группу. Алифатическая простая эфирная группа обладает структурой VII



30 где $-\text{R}^8-$ и $-\text{R}^9-$ (если он содержится), и $-\text{R}^{10}-$ обозначают алифатические группы и где r равно от 0 до 10. Группы $-\text{R}^8-$ и $-\text{R}^9-$ (если она содержится), и $-\text{R}^{10}-$ могут быть 35 одинаковыми или отличаться друг от друга. Если $-\text{R}^4-$ обозначает алифатическую простую эфирную группу, то к $-\text{R}^8-$, $-\text{R}^9-$ (если он содержится), $-\text{R}^{10}-$ и r применимы следующие положения. Предпочтительно, если $-\text{R}^8-$ и $-\text{R}^9-$ (если он содержится), и $-\text{R}^{10}-$ являются одинаковыми. Предпочтительно, если $-\text{R}^8-$ и $-\text{R}^9-$ (если он содержится), и $-\text{R}^{10}-$ обозначают линейные алкильные группы. Предпочтительно, если $-\text{R}^8-$ и $-\text{R}^9-$ (если он 40 содержится), и $-\text{R}^{10}-$ все содержат 4 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно 3 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно точно 2 атома углерода. Предпочтительно, если r равно от 0 до 10; более предпочтительно от 0 до 5; более предпочтительно от 0 до 2; более предпочтительно равно нулю. Если $-\text{R}^4-$ обозначает алифатическую или циклоалифатическую группу, 45 то предпочтительно, если $-\text{R}^4-$ обозначает алкильную группу; более предпочтительно линейную алкильную группу. Если $-\text{R}^4-$ обозначает алифатическую или циклоалифатическую группу, то $-\text{R}^4-$ содержит 1 или большее количество атомов

углерода. Если $-R^4-$ обозначает алифатическую или циклоалифатическую группу, то предпочтительно, если $-R^4-$ содержит 8 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно 6 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно 4 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно 3 или меньшее количество атомов углерода; более предпочтительно точно 2 атома углерода.

В некоторых вариантах осуществления (в настоящем изобретении называющихся вариантами осуществления "смешанного сложного полиэфира") p равно более 1 и некоторые группы $-R^3-$ отличаются от других групп $-R^3-$. В некоторых вариантах осуществления смешанного сложного полиэфира $-R^2-$ обладает структурой VIII



VIII.

Группы $-R^3-$ и $-R^4-$, и $-R^5-$ являются такими, как определено выше в настоящем изобретении, и q равно 1 или более. Предпочтительно, если q равно от 0 до 9; более предпочтительно от 1 до 4. Подходящие и предпочтительные группы для $-R^6-$ являются такими же, как для $-R^4-$. Подходящие и предпочтительные группы для $-R^7-$ являются такими же, как для $-R^3-$. В некоторых вариантах осуществления смешанного сложного полиэфира (в настоящем изобретении называющихся вариантами осуществления "MP1") $-R^5-$ является таким же, как $-R^3-$, $-R^6-$ является таким же, как $-R^4-$, и $-R^7-$ отличается от $-R^3-$. В некоторых вариантах осуществления MP1 все группы $-R^4-$ являются одинаковыми; в других вариантах осуществления MP1 некоторые группы $-R^4-$ отличаются от других групп $-R^4-$. В некоторых вариантах осуществления смешанного сложного полиэфира (в настоящем изобретении называющихся вариантами осуществления "MP2") $-R^5-$ является таким же, как $-R^7-$, $-R^6-$ является таким же, как $-R^4-$, и $-R^7-$ отличается от $-R^3-$. В некоторых вариантах осуществления MP2 все группы $-R^4-$ являются одинаковыми; в других вариантах осуществления MP2 некоторые группы $-R^4-$ отличаются от других групп $-R^4-$.

Предпочтительные варианты осуществления выбраны из числа следующих:

- (a) варианты осуществления, в которых $p=0$;
- (b) варианты осуществления, в которых p равно 1 или более и в которых все группы $-R^3-$ являются одинаковыми, все группы $-R^4-$ являются одинаковыми, и $-R^5-$ является таким же, как $-R^3-$;
- (c) варианты осуществления MP1; и
- (d) варианты осуществления MP2.

В структуре V группа $-A-$ представляет собой двухвалентную алкильную группу.

Предпочтительно, если все группы $-A-$ являются одинаковыми. Предпочтительно, если $-A-$ является линейной. Предпочтительно, если количество атомов углерода, содержащихся в $-A-$, равно от 1 до 6; более предпочтительно от 1 до 4; более предпочтительно от 1 до 2; более предпочтительно равно 1.

В структуре V группа -СА- представляет собой двухвалентную циклоалкильную группу. Группа -СА- может быть замещена одной или большим количеством металлических групп, одной или большим количеством линейных алкильных групп или их комбинацией. Группа -СА- может обладать моноциклической или бициклической структурой.

- 5 Предпочтительно, если количество атомов углерода, содержащихся в -СА-, равно 12 или менее; более предпочтительно 8 или менее; более предпочтительно 7 или менее. Предпочтительно, если количество атомов углерода, содержащихся в -СА-, равно 3 или более; более предпочтительно 4 или более; более предпочтительно 5 или более. Предпочтительно, если -СА- обозначает двухвалентную циклогексильную группу, 10 включая все ее изомеры и их смеси. Более предпочтительно, если -СА- обозначает двухвалентную 1,4-циклогексильную группу.

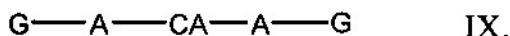
Содержащие концевые эпоксигруппы сложные полиэфиры, предлагаемые в настоящем изобретении, обладают эпоксидной эквивалентной массой (ЭЭМ), равной от 275 до 1500, более предпочтительно от 285 до 1000 и более предпочтительно от 285 15 до 750. Предпочтительно, если среднечисловая молекулярная масса содержащего концевые эпоксигруппы сложного полиэфира, предлагаемого в настоящем изобретении, находится в диапазоне от 500 до 5000, более предпочтительно от 550 до 3100 и более предпочтительно от 550 до 2400.

Полезно охарактеризовать содержание обладающих низкой молекулярной массой 20 (≤ 1000 Да) соединений в композиции, предлагаемой в настоящем изобретении.

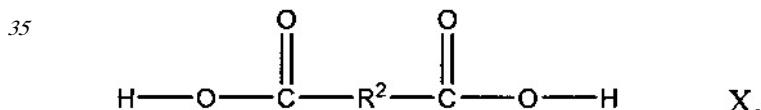
Содержание обладающих низкой молекулярной массой соединений определяют, как выраженное в массовых процентах количество соединений, обладающих молекулярной массой, меньшей или равной 1000 Да, в пересчете на полную массу композиции.

Предпочтительно, если содержание обладающих низкой молекулярной массой 25 соединений составляет 45% или менее; более предпочтительно 30% или менее; более предпочтительно 25% или менее.

Композицию, предлагаемую в настоящем изобретении, можно получить по любой методике. Предпочтительная методика включает реакцию по меньшей мере одного дизепоксида по меньшей мере с одной дикарбоновой кислотой. Диэпоксид обладает 30 структурой IX.



Группы G, -A- и -СА- являются такими, как определено в структуре V. Дикарбоновая кислота обладает структурой X.



Группа R^2 является такой, как определено в структуре IV. В реакции используют 40 количество соединения, обладающего структурой IX, достаточное для получения соединения, обладающего структурой IV. В ходе реакции также можно получить соединения, обладающие структурой IVA.

Предпочтительные соединения, обладающие структурой X, обладают кислотным числом (которое определяют так, как описано ниже), равным 110 или более; более предпочтительно 120 или более; более предпочтительно 125 или более.

45 Предпочтительные соединения, обладающие структурой X, обладают кислотным числом, равным 770 или менее; 260 или менее; более предпочтительно 200 или менее; более предпочтительно 175 или менее. Предпочтительные соединения, обладающие структурой X, обладают молекулярной массой, равной 146 или более; более

предпочтительно 430 или более; более предпочтительно 560 или более; более предпочтительно 640 или более. Предпочтительные соединения, обладающие структурой X, обладают молекулярной массой, равной 1020 или менее; более предпочтительно 940 или менее; более предпочтительно 900 или менее. Подходящими также являются смеси

5 подходящих соединений, обладающих структурой X.

Предпочтительно, если при реакции по меньшей мере одного диэпоксида по меньшей мере с одной дикарбоновой кислотой стехиометрическое отношение количества эпоксидных групп к количеству карбоксигрупп составляет 3,1:1 или более; более предпочтительно 2,7:1 или более; более предпочтительно 2,2:1 или более.

10 Предпочтительно, если стехиометрическое отношение количества эпоксидных групп к количеству карбоксигрупп составляет 2:1 или менее; более предпочтительно 1,6:1 или менее; более предпочтительно 1,3:1 или менее.

Реакцию диэпоксида с дикарбоновой кислотой проводят необязательно в присутствии катализатора. Предпочтительными катализаторами являются триарильные соединения 15 фосфора с добавлением растворимого соединения хрома, тетразамещенные фосфониевые соли, четвертичные аммониевые соли, карбонаты, гидроксиды и соли карбоновых кислот. Более предпочтительными являются тетразамещенные фосфониевые соли, карбонаты и соли карбоновых кислот.

Если используют триарильное соединение фосфора в комбинации с соединением 20 хрома, то предпочтительными триарильными соединениями фосфора являются триарилфосфина. Предпочтительными триарилфосфинами являются трифенилфосфин, тритолилфосфин, триксилилфосфин и тринафтилфосфин. Если используют триарильное соединение фосфора в комбинации с соединением хрома, то предпочтительными соединениями хрома являются триацетат хрома и трихлорид хрома. Из числа 25 тетразамещенных фосфониевых солей предпочтительными являются алкилтрифенилфосфониевые соли, тетраарилфосфониевые соли, бензилтриалкилфосфониевые соли и тетраалкилфосфониевые соли; более предпочтительными являются алкилтрифенилфосфониевые соли и бензилтриалкилфосфониевые соли. Из числа алкилтрифенилфосфониевых солей 30 предпочтительными являются комплекс этилтрифенилфосфонийацетат/уксусная кислота и этилтрифенилфосфониййодид; более предпочтительным является этилтрифенилфосфониййодид. Из числа тетраалкилфосфониевых солей предпочтительным является комплекс тетрабутилфосфонийацетат/уксусная кислота. Из числа бензилтриалкилфосфониевых солей предпочтительным является 35 бензилтритиометилфосфонийхлорид. Из числа тетраарилфосфониевых солей предпочтительным является тетрафенилфосфонийбромид.

Из числа четвертичных аммониевых солей предпочтительными являются 40 бензилтритиометиламмонийхлорид, тетраметиламмонийхлорид и дифенилдиметиламмонийхлорид. Из числа солей карбоновых кислот предпочтительными являются натриевые или калиевые соли монокарбоновых кислот; более предпочтительными являются ацетат натрия, ацетат калия, пропионат натрия, пропионат калия, бензоат натрия, бензоат калия, цитрат натрия, цитрат калия, лактат натрия, лактат калия, тартрат натрия, тартрат калия и тартрат натрия-калия. Из числа 45 неорганических оснований предпочтительными являются карбонат натрия, карбонат калия, гидроксид натрия и гидроксид калия.

Катализаторами, предпочтительными для получения содержащих концевые эпоксигруппы сложных полиэфиров, являются этилтрифенилфосфониййодид, бензилтритиометиламмонийхлорид, карбонат натрия и ацетат натрия.

Если для получения содержащих концевые карбоксигруппы сложных полиэфирных смол по реакции диола с дикарбоновой кислотой используют соединения олова или титанаты, то предпочтительно, если их содержание находится в диапазоне от 0,0001 до 0,05 мас. %.

⁵ Если группа $-R^2-$ обладает структурой VI, где r равно 1 или более, то предпочтительно, если соединение, обладающее структурой X, получают с использованием одной или большего количества реакций одной или большего количества дикарбоновых кислот с одним или большим количеством диолов.

¹⁰ Предпочтительно, если соединение, соответствующее варианту осуществления (a), определенному выше в настоящем изобретении, получают по реакции диэпоксида с дикарбоновой кислотой, обладающей структурой $HOOC-R^{11}-COOH$. Подходящие и предпочтительные группы $-R^{11}-$ являются такими же, как подходящие и предпочтительные группы $-R^3-$.

¹⁵ Предпочтительно, если соединение, соответствующее варианту осуществления (b), определенному выше в настоящем изобретении, т.е. сложный полиэфир (в настоящем изобретении называющийся "PEb1"), получают по реакции диэпоксида с дикарбоновой кислотой ("DAb1") с одним диолом ("DOb1"). DAb1 обладает структурой $HOOC-R^{12}-COOH$.
²⁰ Подходящие и предпочтительные группы $-R^{12}-$ являются такими же, как подходящие и предпочтительные группы $-R^3-$. DOb1 обладает структурой $HOR^{13}-OH$, где подходящие и предпочтительные группы $-R^{13}-$ являются такими же, как описанные выше в настоящем
²⁵ изобретении для групп $-R^4-$. Группой $-R^4-$ может являться, например, алифатическая или циклоалифатическая группа, или группа, обладающая структурой VII. Используют количество DAb1, т.е. дикарбоновой кислоты, достаточное для того, чтобы при реакции с DOb1 получить сложный полиэфир.

³⁰ Предпочтительно, если соединение, соответствующее варианту осуществления (c), определенному выше в настоящем изобретении, т.е. сложный полиэфир (в настоящем изобретении называющийся "PEc1"), получают по реакции диэпоксида с дикарбоновой кислотой. Предпочтительно, если PEc1 получают по реакции одной дикарбоновой кислоты ("DAc1") с промежуточным сложным полиэфиром ("PEc2"). DAc1 обладает структурой $HOOC-R^{13}-COOH$. Подходящие и предпочтительные группы $-R^{13}-$ являются
³⁵ такими же, как подходящие и предпочтительные группы $-R^3-$. Предпочтительно, если PEc2 получают по реакции дикарбоновой кислоты ("DAc2") с одним или большим количеством диолов ("DOc1"). DAc2 обладает структурой $HOOC-R^{14}-COOH$.

⁴⁰ Подходящие и предпочтительные группы $-R^{14}-$ являются такими же, как подходящие и предпочтительные группы $-R^3-$. Предпочтительно, если DAc2 отличается от DAc1. DOc1 обладает структурой $HOR^{15}-OH$, где подходящие и предпочтительные группы $-R^{15}-$ являются такими же, как описанные выше в настоящем изобретении для групп $-R^4-$. Группой $-R^4-$ может являться, например, алифатическая или циклоалифатическая группа, или группа, обладающая структурой VII. Используют такие относительные количества DOc1 и DAc2, что образуется значительное количество продукта PEc2, который содержит одну концевую группу $-OH$ и одну концевую группу $-COOH$.

Предпочтительно, если соединение, соответствующее варианту осуществления (d),

определенному выше в настоящем изобретении, т.е. сложный полиэфир (в настоящем изобретении называющийся "PEd1"), получают по реакции диэпоксида с дикарбоновой кислотой. Предпочтительно, если PEd1 получают по реакции одной дикарбоновой кислоты ("DAd1") с промежуточным сложным полиэфиром ("PEd2"). DAd1 обладает

⁵ структурой HOOC-R¹⁶-COOH. Подходящие и предпочтительные группы -R¹⁶- являются такими же, как подходящие и предпочтительные группы -R³- . Предпочтительно, если PEd2 получают по реакции дикарбоновой кислоты ("DAd2") с одним или большим количеством диолов ("DOd1"). DAd2 обладает структурой HOOC-R¹⁷-COOH.

¹⁰ Подходящие и предпочтительные группы -R¹⁷- являются такими же, как подходящие и предпочтительные группы -R³- . Предпочтительно, если DAd2 отличается от DAd1. DOd1 обладает структурой HOR¹⁸-OH, где подходящие и предпочтительные группы -R¹⁸- являются такими же, как описанные выше в настоящем изобретении для групп ¹⁵ -R⁴- . Группой -R⁴- может являться, например, алифатическая или циклоалифатическая группа, или группа, обладающая структурой VII. Используют такие относительные количества DOd1 и DAd2, что образуется значительное количество продукта PEd2, который содержит две концевые группы -OH.

²⁰ Предпочтительно, если реакции карбоксигрупп с гидроксигруппами проводят в присутствии одного или большего количества катализаторов. Предпочтительными катализаторами являются соединения олова и титанаты. Из числа соединений олова предпочтительными являются соединения дибутилолова, тетрабутилолова, тетрахлорид олова, соединения диоктилолова, монобутилолова и соединения олова(II); более ²⁵ предпочтительными являются гидроксибутилосид олова, трис(2-этилгексаноат) монобутилолова и 2-этилгексаноат олова(II). Из числа титанатов предпочтительными являются тетраалкилтитанаты; более предпочтительными являются тетра(изопропил)титанат и тетра(н-бутил)титанат.

³⁰ В случае, если в реакциях карбоксигрупп с гидроксигруппами присутствует катализатор, то предпочтительное количество составляет от 0,0001 до 0,05 мас. % в пересчете на сумму массы соединений, содержащих карбоксигруппы, и массы соединений, содержащих гидроксигруппы.

³⁵ Композиции, предлагаемые в настоящем изобретении, можно использовать для самых различных целей. Предпочтительно, если композицию, предлагаемую в настоящем изобретении, используют в качестве ингредиента kleящей композиции, которую используют для приклеивания первой подложки ко второй подложке. Предпочтительно, если одну или большее количество композиций, предлагаемых в настоящем изобретении, смешивают с отверждающим соединением и необязательно с растворителем; смесь ⁴⁰ наносят на первую подложку и получают слой на первой подложке; растворитель (если он содержится) выпаривают или ему дают испариться; вторую подложку приводят в соприкосновение со слоем смеси; и смесь отверждают или ей дают затвердеть.

Отверждающие соединения представляют собой соединения, которые содержат две или большее количество групп, способных вступать в реакцию с эпоксигруппами. Предпочтительными отверждающими соединениями являются аминосоединения. ⁴⁵ Предпочтительными аминосоединениями являются фенилалкиламины, фенилалкиламиды и содержащие концевые аминогруппы амидные смолы. Содержащие концевые аминогруппы амидные смолы являются продуктами реакции дикарбоновых кислот с диаминами. Дикарбоновыми кислотами, предпочтительными для получения содержащих концевые аминогруппы амидных смол, являются димеры кислот, которые

являются продуктами реакции двух молекул ненасыщенной жирной кислоты.

Ненасыщенные жирные кислоты обладают структурой $R^{19}-COOH$, где $R^{19}-$ обозначает алифатическую группу, содержащую 8 или большее количество атомов углерода и одну или большее количество углерод-углеродных двойных связей.

Предпочтительными диаминами являются этилендиамин, диэтилентриамин, триэтилентриамин, тетраэтиленпентамин, пiperазин, аминоэтилпiperазин, изофорондиамин, ксилилендиамин и их смеси.

Предпочтительными подложками являются полимерные пленки, металлизированные полимерные пленки, металлическая фольга, металлическая фольга на полимерной подложке, полимерные пленки с керамическим покрытием и их комбинации.

Ниже приведены примеры осуществления настоящего изобретения.

Использующиеся ниже аbbревиатуры являются следующими:

КЧ = кислотное число, определяли по методике, соответствующей стандарту ASTM D3644-06 (American Society for testing and Materials, Conshohocken, PA, USA).

ОНН = гидроксильное число, определяли по методике, соответствующей стандарту ASTM E1899-08.

Аминное число = определяли по методике, соответствующей стандарту ASTM D2074-07 for Test Methods for Total, Primary, Secondary, and Tertiary Amine Values of Fatty Amines by Alternative Indicator Method.

Вязкость = вязкость, которую определяли с использованием вискозиметра RV DV-II+, снабженного термостатируемым адаптером для исследования небольшого образца со шпинделем №27, температуру изменяли в диапазоне от 25 до 70°C с шагом в 5°C и до измерения вязкости при определенной температуре образцу в течение от 20 до 30 мин давали стабилизироваться.

FascatTM 9100 = гидроксибутилоксид олова, выпускающийся фирмой Arkema, Inc., технический.

ДГЭ-ЦГДМ = простой диглицидиловый эфир 1,4-циклогександиметанола (структура IX, в которой обе группы -A- обозначают $-CH_2-$ и группа -CA- обозначает 1,4-циклогексил), чистота составляет более 99,0 мас. %; ЭЭМ равна 129,9, анализ с помощью ЭКХ (эксклюзионная хроматография): Mn=200, Mw=200, Mz=200, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 98,8%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 99,9%.

Неочищенный ДГЭ-ЦГДМ = технический, чистота = 79,5% простого диглицидилового эфира 1,4-циклогександиметанола; содержит другие моно-, ди- и триэпоксиды; ЭЭМ равна 135,24, анализ с помощью ЭКХ: Mn=200, Mw=300, Mz=600, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 77,3%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 96,1%.

ErisysTM GE-22=ДГЭ-ЦГДМ, выпускающийся фирмой CVC Thermoset Specialties, технический, чистота = 53,8% простого диглицидилового эфира 1,4-циклогександиметанола. Примесями являются другие диэпоксиды, моноэпоксиды и т.п. Порция А: ЭЭМ равна 147,61 (анализ с помощью ЭКХ: Mn=225, Mw=250, Mz=300, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 96,8%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 99,4%), и порция В: 156,56, (анализ с помощью ЭКХ: Mn=200, Mw=300, Mz=400, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 93,0%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 99,2%).

UnidymeTM 22 = димеризованная жирная кислота, выпускающаяся фирмой Arizona Chemical, КЧ = 192,9.

Cardolite™ NC-541LV = отверждающий реагент - фенилалкиламин, выпускающийся фирмой Cardolite Corporation.; аминное число равно 340, эквивалентная масса активного водорода равна 125.

5 Polypoxy™ HO15 = отверждающий реагент - основание Манниха, выпускающийся фирмой The Dow Chemical Company; аминное число равно 375, эквивалентная масса активного водорода равна 75.

Polypoxy™ P370 = полиаминоимидазолин - отвердитель для эпоксидных смол, выпускающийся фирмой The Dow Chemical Company; аминное число равно 485; эквивалентная масса активного водорода равна 95.

10 Epikure™ 3140 = отверждающий реагент - полиамид, продукт реакции димеризованной жирной кислоты и полиаминов, выпускающийся фирмой Momentive; аминное число равно 375; эквивалентная масса активного водорода равна 95.

Priamine™ 1071 = димер диамина, выпускающийся фирмой Croda.

Jeffamine™ D400 = простой полиэфирамин, выпускающийся фирмой Huntsman.

15 Coex PP (75SLP) = Exxon Mobil Bicor SLP, ориентированный полипропилен, нетермосвариваемый, толщина 19 мкм (0,75 мил).

Coex PP (70SPW) = Exxon Mobil Bicor SPW, соэкструдированный полипропилен, толщина 18 мкм (0,70 мил).

PET = DuPont, сложный полиэфир, поли(этиленгликоль - терефталат), толщина 23 мкм (92 калибра), толстая сложная полиэфирная пленка.

PE (GF-19) = Berry Plastics Corp., пленка из полиэтилена низкой плотности повышенной скользкости, толщина 25,4 мкм (1,0 мил).

Нейлон = Honeywell Capran Emblem 1500, двухосно ориентированная пленка из нейлона 6, толщина 15 мкм.

25 PET-Met = FILMTech Inc., металлизированная сложная полиэфирная пленка, толщина 25,4 мкм.

OPP-Met = пленки АЕТ, металлизированная ориентированная полипропиленовая пленка, пленка МТ, термосвариваемая, толщина 18 мкм.

Фольга с подложкой = сложная полиэфирная (PET) пленка толщиной 12 мкм (48 калибра), ламинированная с Al фольгой толщиной 0,00035 мил, с добавлением Adcote 550/вспомогательный реагент F при плотности, равной $3,26 \text{ г/м}^2$ (2,00 фунт/стопа).

PET (92LBT) = DuPont, сложный полиэфир, поли(этиленгликоль - терефталат), толщина 23 мкм (92 калибра).

Mn = среднечисловая молекулярная масса.

35 Mw = среднемассовая молекулярная масса.

Mz = z-средняя молекулярная масса.

ЭЭМ = эпоксидная эквивалентная масса, которая означает массу в пересчете на 1 моль эпоксигрупп.

40 Эквивалентная масса активного водорода = масса в пересчете на 1 моль активных атомов водорода; активный водород означает атом водорода, присоединенный к атому азота аминогруппы.

Массовая доля 500 = массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой, меньшей или равной 500.

45 Массовая доля 1000 = массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой, меньшей или равной 1000.

Пример 1: Получение сложного полиэфира

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Поли(диэтиленгликоль – адииновая кислота), OHN = 240	2051,00
2	Фталевый ангидрид	1269,20

5 В реактор помещали компоненты 1 и 2; смолу дегазировали/продували азотом; смолу медленно нагревали до 100°C; выдерживали при 100-115°C в течение 1,5 ч; определяли КЧ и вязкость. Если КЧ равнялось > 155, то затем нагревали при 145°C. Выдерживали при 145-150°C до обеспечения КЧ, примерно равного 155. Охлаждали примерно до 70-10 80°C, фильтровали и упаковывали.

Конечная смола обладала следующими характеристиками: кислотное число (КЧ) = 147,94, Mn=300, Mw=700, Mz=1100, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 42,4%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 75,9%, вязкость при 25°C равна 78375 мПа·с.

15 Пример 2: Получение сложного полиэфира

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Адииновая кислота	1986,40
2	Диэтиленгликоль	1078,60
3	Fascat 9100 (гидроксибутилоксид олова)	1,0879

20 В сосуд при температуре окружающей среды (25-30°C) помещали компоненты 1-3. Смолу при перемешивании в атмосфере азота нагревали до 100°C. Выдерживали при 100°C в течение 0,50 ч. Смолу нагревали до 225°C и выдерживали при 225°C, после того, как испарялось примерно 80% (от теоретического) воды, определяли КЧ и вязкость во время проведения операции. Выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 180. После того, как КЧ равнялось < 180, создавали вакуум; выдерживали при 225°C и давлении, равном примерно 325 мм, до обеспечения КЧ, равного < 155. Смолу охлаждали примерно до 150°C; фильтровали и упаковывали.

25 Конечная смола обладала следующими характеристиками: кислотное число (КЧ) = 140,39, Mn=950, Mw=1650, Mz=3350, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 11,4%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 32,1%, вязкость при 25°C равна 4070 мПа·с.

30 Пример 3: Получение сложного полиэфира

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Адииновая кислота	2315,50
2	Диэтиленгликоль	1080,50
3	Fascat 9100 (гидроксибутилоксид олова)	1,0220

35 В сосуд при температуре окружающей среды (25-30°C) помещали компоненты 1-3. Смолу при перемешивании в атмосфере азота нагревали до 100°C. Выдерживали при 100°C в течение 0,50 ч. Смолу нагревали до 225°C и выдерживали при 225°C, после того, как испарялось примерно 80% (от теоретического) воды, определяли КЧ и вязкость во время проведения операции. Выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 225. После того, как КЧ равнялось < 225, создавали вакуум; выдерживали при 225°C и давлении, равном примерно 325 мм, до обеспечения КЧ, равного 205. Смолу охлаждали примерно до 150°C; фильтровали и упаковывали.

40 Конечная смола обладала следующими характеристиками: кислотное число (КЧ) = 203,68, Mn=650, Mw=1150, Mz=1600, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 26,6%, массовая доля соединений, обладающих

молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 50,3%, вязкость при 35°C равна 33050 мПа·с.

Пример 4: Получение сложного полиэфира

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Изофталевая кислота	451,50
2	Диэтиленгликоль	1081,30
3	Fascat 9100 (гидроксибутилоксид олова)	0,5543
4	Адипиновая кислота	1600,78

В сосуд при температуре окружающей среды (25-30°C) помещали компоненты 1-3.

Смолу при перемешивании в атмосфере азота нагревали до 100°C. Смолу нагревали до 225°C и выдерживали при 225°C. После того, как испарялось примерно 50% (от теоретического) воды, определяли КЧ и вязкость во время проведения операции. Выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 75. Смолу охлаждали до температуры, равной < 125°C. Добавляли компонент 4; выдерживали при 125-135°C в течение 0,50 ч. Температуру повышали до 225°C и выдерживали при 225°C. Определяли КЧ и вязкость; выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 155. Смолу охлаждали примерно до 150°C; фильтровали и упаковывали.

Конечная смола обладала следующими характеристиками: кислотное число (КЧ) = 149,73, Mn=950, Mw=1750, Mz=2550, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 10,6%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 32,1%, вязкость при 25°C равна 29500 мПа·с.

Пример 5: Получение сложного полиэфира

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Изофталевая кислота	451,94
2	Диэтиленгликоль	567,80
3	Этиленгликоль	316,34
4	Fascat 9100 (гидроксибутилоксид олова)	0,6028
5	Адипиновая кислота	1601,83

В сосуд при температуре окружающей среды (25-30°C) помещали компоненты 1-4. Смолу при перемешивании в атмосфере азота нагревали до 100°C. Смолу нагревали до 225°C и выдерживали при 225°C, после того, как испарялось примерно 50% (от теоретического) воды, определяли КЧ и вязкость во время проведения операции. Выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 75. Смолу охлаждали до температуры, равной < 125°C. Добавляли компонент 5; выдерживали при 125-135°C в течение 0,50 ч. Температуру повышали до 225°C и выдерживали при 225°C. Определяли КЧ и вязкость; выдерживали при 225°C до обеспечения КЧ, примерно равного < 155. Смолу охлаждали примерно до 150°C; фильтровали и упаковывали.

Конечная смола обладала следующими характеристиками: кислотное число (КЧ) = 157, Mn=750, Mw=1500, Mz=2350, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 500 Да, равна 18,1%, массовая доля соединений, обладающих молекулярной массой ≤ 1000 Да, равна 41,3%, вязкость при 25°C равна 22175 мПа·с.

Примеры 6-24: Получение содержащих концевые эпоксигруппы сложных полиэфирных смол

Методики получения в примерах 6-24 являлись аналогичными. В реактор помещали диэпоксид, одну или большее количество дикарбоновых кислот и катализатор (если его использовали). Медленно нагревали до 135-140°C. Выдерживали при 135-140°C в течение 2 ч и затем определяли КЧ и вязкость. Выдерживали при 135-140°C и определяли КЧ и вязкость; выдерживали до обеспечения КЧ, равного < 1,0. Смолу извлекали из

реактора и упаковывали.

Смолы примеров 6-24 являлись следующими:

Таблица 1

Номер примера:	6	7	8	9	10	11	12
Ингредиент (г)							
Erisys GE-22 (ЭЭМ 147,61)	252,11	250,31		350,38	255,13	300,70	452,94
ДГЭ-ЦГДМ (ЭЭМ 129,29)			225,33				
Сложная полиэфирная смола примера 1	226,99						
Сложная полиэфирная смола примера 2		248,1	357,16			233,37	
Сложная полиэфирная смола примера 3				262,66			
Сложная полиэфирная смола примера 4					227,27		
Изофталевая кислота						20,07	90,41
Этилтрифенилfosфониййодид	0,2529	0,2557	0,2630	0,2680	0,2575	0,3085	0,2713
Характеристики							
ЭЭМ	563	592	729	534	495	562	321
Кислотное число	1,10	0,81	0,90	0,65	0,67	0,59	0,76
M _n	1250	1000	2300	1050	1150	1050	750
M _w	5100	5350	7250	6150	6200	5500	2450
M _z	11200	11800	13900	14950	15250	13450	5100
Массовая доля 500 (%)	12,1	16,7	7,4	14,9	15,3	16,7	24,9
Массовая доля 1000 (%)	18,9	22,2	9,4	21,1	20,3	22,5	33,2
Вязкость при 25°C (мПа·с)	38300	9975	22975	18100	15650	14850	23800
Вязкость при 70°C (мПа·с)	1055	588	1240	838	738	710	648

Таблица 2

Номер примера	13	14	15	16	17	18	19
Ингредиент (г)							
Erisys GE-22 (ЭЭМ 147,61)	400,53		300,18	250,97			
Erisys GE-22 (ЭЭМ 156,56)		401,08			400,50	309,07	302,02
Сложная полиэфирная смола примера 2						232,22	233,42
Сложная полиэфирная смола примера 5			268,98	298,98			
Изофталевая кислота	112,66					24,16	24,15
Адипиновая кислота		93,43			70,52		

Номер примера	13	14	15	16	17	18	19
Этилтрифенилfosфониййодид	0,2704	0,2532	0,2565	0,2566	0,2481		
Характеристики							
ЭЭМ	445	439	544	809	289	710	549
Кислотное число	0,66	0,04	0,05	0,05	0,04	0,04	0,08
M _n	950	850	850	1300	600	1050	1100
M _w	4650	5350	6050	7550	2100	6500	5450
M _z	12550	17800	18300	19850	5700	19150	13600
Массовая доля 500 (%)	16,8	21,3	17,8	11,0	34,0	15,0	14,8
Массовая доля 1000 (%)	25,6	30,4	26,1	17,3	43,4	22,5	22,2
Вязкость при 25°C (мПа·с)	(1)	33650	22375	70600	6850	40000	33063
Вязкость при 70°C (мПа·с)	6738	1088	920	2255	320	1545	1335

(1) Вязкость при 30°C равна 410000 мПа·с

Таблица 3

Номер примера	20	21	22	23
Ингредиент (г)				
Erisys GE-22 (ЭЭМ 147,61)				670,85
Неочищенный ДГЭ-ЦГДМ (ЭЭМ 135,24)	454,02	300,18	302,18	
Сложная полиэфирная смола примера 2			307,90	
Сложная полиэфирная смола примера 5		311,62		510,34
Изофталевая кислота	96,89		5,58	
Этилтрифенилfosфонийодид				0,6139
Характеристики				
ЭЭМ	290	545	533	501
Кислотное число	0,11	0,08	0,06	0,31
Mn	550	1150	1150	500
Mw	3600	5500	6050	3450
Mz	11900	12550	14350	8200
Массовая доля 500 (%)	24,6	11,3	11,5	24,0
Массовая доля 1000 (%)	39,5	17,9	17,9	35,1
Вязкость при 25°C (мПа·с)	63800	53000	32650	15350
Вязкость при 70°C (мПа·с)	1372	1835	1525	675

Пример 24: Получение отверждающего реагента - амина

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Unidyme 22	435,94
2	Аминоэтилпиперазин	242,56

В реактор помещали компоненты 1 и 2. Медленно нагревали до 200°C. Выдерживали при 200°C в течение 2 ч; определяли количество испарившейся воды. Температуру повышали до 225-230°C; выдерживали в течение 1 ч. Смолу извлекали из реактора и упаковывали.

Конечная смола обладала следующими характеристиками: аминное число = 217,15, вязкость при 25°C равна 51100 мПа·с.

Пример 25: Получение отверждающего реагента - амина

Компонент	Ингредиент	Загрузка (г)
1	Unidyme 22	877,12
2	Аминоэтилпиперазин	488,24

В реактор помещали компоненты 1 и 2. Медленно нагревали до 200°C. Выдерживали при 200°C в течение 2 ч; определяли количество испарившейся воды. Смолу извлекали из реактора и упаковывали.

Конечная смола обладала следующими характеристиками: аминное число = 238,9, вязкость при 25°C равна 49000 мПа·с.

Адгезионные характеристики содержащих концевые эпоксигруппы сложных полизифиров исследовали с использованием смол на основе аминов с применением серии ламинированных структур. Эти двухкомпонентные kleящие системы изучены с использованием методики ручного полива с применением растворителя и ламинатора.

Для описания результатов исследований использованы следующие аббревиатуры: "РК" = разрыв клеевого слоя; "РЗП" = разрыв пленки; "РСТП" = растяжение пленки; "АП": адгезионный перенос; "ВТР" = вторичный; "СЗМ" = связь типа застежки-молнии; "ЧПМ" = частичный перенос металла. Прочность адгезионного связывания определяли с использованием полоски ламината шириной 15 мм с помощью прибора Thwing-Albert Tensile Tester (Model QC-3A), снабженном датчиком напряжения в 50 Н, при скорости, равной 10,0 см/мин.

Исследования в примерах 26-52 проводили следующим образом: содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир смешивали с отверждающим реагентом при отношениях смешивания, приведенных ниже, в этилацетате при концентрации, равной 50 мас. %. На первую подложку наносили покрытие из раствора и получали покрытие, обладающее плотностью в сухом состоянии, равной 1,6276 г/м² (1,0 фунт/стопа). Вторую подложку наслаживали на высущенное покрытие и полученный ламинат отверждали при комнатной температуре (примерно при 25°C). Исследовали зависимость прочности связывания от времени отверждения и результаты приведены ниже. "Отношение смешивания" означает отношение массы эпоксидной смолы к массе отверждающего реагента, выраженное, как 100:Х. В столбце под заголовком "структура ламината" сначала указана первая подложка, затем вторая подложка.

В качестве примера в приведенной ниже в таблице композиция примера №26 представляла собой смесь эпоксидной смолы, полученной в примере 6, с отверждающим реагентом Cardolite™ NC-541LV при отношении количества эпоксидной смолы к количеству отверждающего реагента, составляющем 100:23,9. Прочность связывания для образца шириной 15 мм через 7 дней равнялась 0,74 Н и режимом разрушения являлся разрыв клеевого слоя.

Таблица 4

Номер примера	26	27	28			
Эпоксидная смола, полученная в примере №	6	6	7			
Отверждающий реагент	Cardolite™ NC-514LV	PolyPox™ H015	PolyPox™ H015			
Отношение смешивания	100:23,9	100:14,3	100:12,5			
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)					
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	0,74, РК	0,87, РЗП	3,47, РЗП	3,11, РЗП	2,77, РЗП	2,90, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	1,14, РК	1,17, РК	3,85, РК	2,69, РК	2,01, РК	2,80, РК
PET/PE (GF-19)	0,85, РК	1,06, РК	2,24, РК, РСТП	2,35, РК, РСТП	1,30, РК	1,54, РК
Нейлон/PE (GF-19)	1,16, РК	1,24, РК	3,34, РЗП	2,05, РК	1,08, РК	1,12, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	0,99, РК	1,27, РК	2,04, РЗП	1,61, РК	0,28, РК	0,70, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	1,18, РК	1,46, РК	4,52 РСТП, РЗП	2,53, РК	2,24, РК	2,71, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,25, РК	2,08, РЗП	3,18, РЗП	2,43, РЗП	1,33, РК	2,36, РЗП
Фольга с подложкой/нейлон	0,80, РК	0,68, РК	1,16, РК	1,32, ВТР, АП	0,16, РК	0,41, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,67, РК	0,57, РК	0,42, РК	0,58, ВТР, АП	0,25, ВТР, АП	0,28, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	1,14, РК	0,74, РК	0,93, РК	0,58, ВТР, АП	0,22, ВТР, АП	0,49, ВТР, АП

Таблица 5

Номер примера	29	30	31
Эпоксидная смола, полученная в примере №	8	9	10
Отверждающий реагент	PolyPox™ H015	PolyPox™ H015	PolyPox™ H015
Отношение смешивания	100:10,0	100:14,0	100:15,0
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)		

Номер примера	29		30		31	
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	0,92, РК	2,42, РЗП	1,17, РЗП	1,62, РЗП	1,67, РЗП	1,33, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,60, РК	1,66, РК	1,91, РК	1,79, РК	3,19, РЗП	3,04, РЗП
PET/PE (GF-19)	1,28, РК	1,16, РК	1,22, РК	1,28, РК	1,14, РК	1,60, РК
Нейлон/PE (GF-19)	1,06, РК	1,88, РЗП	0,70, РК	0,61, РК	1,54, РК	1,55, РК
PET-Met/PE (GF-19)	0,47, РК	0,40, РК	0,59, РК	0,81, РК	0,66, РК	0,48, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	2,16, РК	1,32, РК	1,23, РК	1,44, РК	1,98, РК	1,70, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,55, РК	1,25, РК	1,14, РК	1,53, РК	1,39, РК	1,80, РК
Фольга с подложкой/нейлон	0,31, ВТР, АП	0,22, ВТР, АП	0,30, ВТР, АП	0,14, ВТР, АП	0,07, ВТР, АП	0,11, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,36, ВТР, АП	0,25, ВТР, АП	0,15, ВТР, АП	0,11, ВТР, АП	0,11, ВТР, АП	0,15, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	0,68, ВТР, АП	0,21, ВТР, АП	0,57, ВТР, АП	0,67, ВТР, АП	0,14, ВТР, АП	0,13, ВТР, АП

30

35

40

45

Таблица 6

Номер примера	32	33	34	Прочность связывания (Н/15 мм)		
Эпоксидная смола, полученная в примере №	11	12	13			
Отверждающий реагент	PolyPox™ H015	PolyPox™ H015	PolyPox™ H015			
Отношение смешивания	100:16,3	100:24,0	100:20,0			
Структура ламината	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	3,11, РЗП	2,13, РЗП	1,70, РЗП	2,13, РЗП	1,34, РЗП	2,32, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,75, РЗП	1,23, РК	2,41, РСТП, РК	3,93, РЗП	5,00, РЗП	5,20, РЗП
PET/PE (GF-19)	1,74, РК	2,02, РК	3,13, РЗП	2,04, РК	1,46, РК	4,32, РЗП
Нейлон/PE (GF-19)	1,66, РК	1,83, РК	2,90, РЗП	2,91, РЗП	6,10, РЗП	6,21, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	0,92, РК	0,60, РК	2,28, РЗП	1,91, РЗП	4,02, РЗП	6,34, РЗП
OPP-Met/PE (GF-19)	1,72, РК	2,04, РК	2,45, РК	4,27, РЗП	4,52, РЗП	2,57, РЗП
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,81, РЗП	1,40, РК	2,12, РЗП	2,21, РЗП	2,79, РЗП	1,91, РЗП
Фольга с подложкой/нейлон	0,12, ВТР, АП	0,09, ВТР, АП	1,61, РЗП	0,55, РК	0,82, РК	0,54, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,08, ВТР, АП	0,12, ВТР, АП	1,47, РЗП	1,57, РК	0,80, РК	0,23, РК
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	0,61, ВТР, АП	0,39, ВТР, АП	2,12, РК	2,69, РЗП	2,29, РК	1,87, РК

25

30

35

40

45

Таблица 7

Номер примера	35	36	37			
Эпоксидная смола, полученная в примере №	14	11	12			
Отверждающий реагент	PolyPox™ H015	Epikure™ 3140	Epikure™ 3140			
Отношение смешивания	100:19,4	100:16,9	100:29,6			
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)					
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	2,11, РЗП	2,05, РЗП	2,11, РЗП	1,74, РЗП	2,61, РЗП	2,60, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,52, РЗП	4,03, РЗП	1,74, РК	2,54, РЗП	5,38, РЗП	3,85, РЗП
PET/PE (GF-19)	2,57, РК	3,40, РЗП	1,22, РК	1,35, РК	4,20, РЗП	6,62, РЗП
Нейлон/PE (GF-19)	2,56, РЗП	2,50, РЗП	1,39, РК	1,60, РЗП	6,40, РЗП	6,03, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	2,95, РЗП	2,57, РЗП	1,07, РК	0,80, РК	3,21, РЗП	4,08, РЗП
OPP-Met/PE (GF-19)	2,21, РЗП	2,06, РЗП	0,98, РК	1,14, РК	6,42, РЗП	6,66, РЗП
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,13, РК	2,77, РЗП	1,08, РК	2,32, РЗП	3,09, РЗП	2,81, РЗП
Фольга с подложкой/нейлон	0,77, РК	0,32, РК	0,60, РК	0,37, РК	2,07, РК	1,22, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBТ)	0,40, РК	0,28, РК	0,34, РК	0,13, РК	2,35, РЗП	1,52, РК
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	0,98, РК	1,14, РК	0,96, РК	0,60, РК	2,73, РК	1,66, РК

Таблица 8

Номер примера	38	39	40			
Эпоксидная смола, полученная в примере №	17	15	16			
Отверждающий реагент	Polypox™ H015	Polypox™ H015	Polypox™ H015			
Отношение смешивания	100:25,9	100:13,8	100:9,2			
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)					
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	2,50, РЗП	2,07, РЗП	2,32, РЗП	2,80, РЗП	2,31, РЗП	1,68, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,64, РЗП	1,88, РЗП	2,82, РК	4,28, РЗП	2,28, РК	3,04, РЗП
PET/PE (GF-19)	2,47, РК	2,23, РК	1,51, РК	1,63, РК	1,15, РК	0,95, РК
Нейлон/PE (GF-19)	3,15, РЗП	1,68, РК	1,89, РК	1,45, РК	1,81, РК	1,30, РК
PET-Met/PE (GF-19)	2,31, РЗП	1,28, РК	1,04, РК	0,86, РК	1,20, РК	0,73, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	2,45, РК	2,87, РЗП	1,68, РК	1,39, РК	2,02, РК	2,67, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	2,32, РЗП	1,96, РЗП	2,23, РЗП	2,03, РЗП	1,35, РК	2,31, РЗП

Номер примера	38	39	40		
Фольга с подложкой/нейлон	0,11, ВТР, АП	0,21, ВТР, АП	0,10, ВТР, АП	0,41, ВТР, АП	0,43, ВТР, АП 0,15, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,11, ВТР, АП	0,18, ВТР, АП	0,09, РК	0,23, ВТР, АП	0,11, ВТР, АП 0,12, ВТР, АП
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	1,47, ВТР, АП	1,31, ВТР, АП	0,27, ВТР, АП	0,41, ВТР, АП	0,70, ВТР, АП 0,51, ВТР, АП

Таблица 9

Номер примера	41	42	43		
Эпоксидная смола, полученная в примере №	15	20	21		
Отверждающий реагент	Epikure™ 3140	Polypox™ H015	Polypox™ H015		
Отношение смешивания	100:17,5	100:25,9	100:13,8		
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)				
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	1,89, РЗП	2,88, РЗП	1,64, РЗП	1,91, РЗП	2,05, РЗП 1,20, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,54, РЗП	2,85, РЗП	6,02, РЗП	6,73, РСТП, РЗП	2,38, РЗП 3,50, РЗП
PET/PE (GF-19)	1,09, РК	1,25, РК	2,03, РК	5,96, РЗП	0,92, РК 1,48, РК
Нейлон/PE (GF-19)	1,19, РК	1,80, РК	3,16, РЗП	6,61, РЗП	1,47, РЗП 1,10, РК
PET-Met/PE (GF-19)	0,71, РК	1,08, РК	4,44, РЗП	6,37, РЗП	0,40, РК 0,73, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	2,14, РЗП	1,56, РЗП	4,11, РЗП	3,61, РЗП	1,77, РК 1,23, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	0,96, РК	1,79, РЗП	1,61, РЗП	2,11, РЗП	1,29, РК 1,30, РК
Фольга с подложкой/нейлон	0,15, а	0,32, РК	1,33, РЗП	0,63, РК	0,27, РК 0,32, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,10, РК	0,12, РК	1,35, РК	1,25, РК	0,18, РК 0,18, РК
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	0,57, РК	0,70, РК	1,54, РК	1,35, РК	0,42, РК 0,50, РК

Таблица 10

Номер примера	44	45	46	
Эпоксидная смола, полученная в примере №	22	20	21	
Отверждающий реагент	Polypox™ H015	Epikure™ 3140	Epikure™ 3140	
Отношение смешивания	100:14,1	100:32,9	100:17,4	
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)			
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней

Номер примера	44		45		46	
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	2,28, РЗП	2,65, РЗП	2,71, РЗП	2,35, РЗП	2,16, РЗП	1,98, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	1,92, РК	1,73, РК	4,86, РЗП	3,97, РЗП	2,62, РЗП	2,85, РЗП
PET/PE (GF-19)	0,84, РК	1,07, РК	5,65, РЗП	5,82, РЗП	1,10, РК	1,23, РК
Нейлон/PE (GF-19)	0,91, РК	0,72, РК	6,68, РЗП	5,39, РЗП	2,05, РЗП	2,72, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	0,61, РК	0,42, РК	3,67, РЗП	4,12, РЗП	1,01, РК	0,82, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	1,90, РК	1,62, РК	4,02, РЗП	7,98, РЗП	2,99, РЗП	2,85, РЗП
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,18, РК	1,21, РК	3,98, РЗП	2,75, РЗП	2,22, РЗП	1,33, РЗП
Фольга с подложкой/нейлон	0,30, РК	0,19, РК	0,93, РК	0,25, РК	0,00, РК	0,00, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,25, РК	0,14, РК	0,58, РК	1,44, РК	0,00, РК	0,00, РК
Фольга с подложкой/PE (GF- 19)	0,25, РК	0,22, РК	2,66, РК	1,57, РЗП	0,67, РК	0,59, РК

Таблица 11

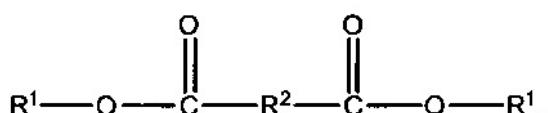
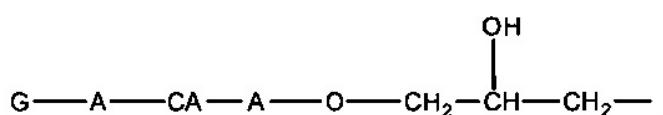
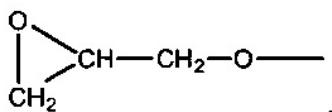
Номер примера	47		48		49	
Эпоксидная смола, полученная в примере №	22		15		15	
Отверждающий реагент	Epikure™ 3140		Отверждающий реагент примера 24		Polyropox™ P370	
Отношение смешивания	100:17,8		100:40,0		100:17,5	
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)					
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	2,25, РЗП	1,87, РЗП	2,73, РЗП	2,08, РЗП	1,19, РК	1,83, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	2,69, РЗП	2,07, РЗП	6,79, РЗП	6,88, РЗП	2,11, РК	3,10, РЗП
PET/PE (GF-19)	1,07, РК	1,23, РК	2,07, РК	1,54, РК	1,43, РК	1,32, РК
Нейлон/PE (GF-19)	1,26, РК	1,43, РК	3,14, РЗП	1,68, РК	1,56, РК	2,10, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	0,75, РК	1,28, РК	4,68, РЗП	5,04, РЗП	0,93, РК	0,94, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	2,89, РЗП	3,53, РЗП	3,96, РК	4,37, РК	1,92, РК	2,01, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	1,61, РЗП	2,50, РЗП	3,29, РЗП	3,35, РЗП	1,45, РК	1,77, РК
Фольга с подложкой/нейлон	0,00, РК	0,00, РК	0,44, РК	0,30, РК	0,00, РК	0,00, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,00, РК	0,00, РК	0,39, РК	0,41, РК	0,00, РК	0,00, РК
Фольга с подложкой/PE (GF- 19)	0,72, РК	0,71, РК	1,72, РК	1,90, РК	0,93, РК	1,04, РК

Таблица 12

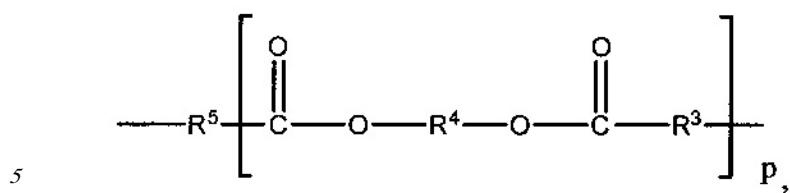
Номер примера	50	51	52			
Эпоксидная смола, полученная в примере №	23	12	12			
Отверждающий реагент	Отверждающий реагент примера 25	Priamine™ 1071	Jeffamine™ D400			
Отношение смешивания	100:47,6	100:60,4	100:35,8			
Структура ламината	Прочность связывания (Н/15 мм)					
	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней	7 дней	14 дней
CoexPP (75SLP)/CoexPP (70SPW)	2,31, РЗП	2,76, РЗП	1,66, РЗП	1,49, РЗП	2,09, РЗП	1,38, РЗП
CoexPP (75SLP)/PE (GF-19)	4,70, РЗП	3,80, РЗП	1,70, РЗП	1,79, РЗП	3,36, РЗП	2,66, РЗП
PET/PE (GF-19)	2,65, РК	2,01, РК	2,83, РК	2,05, РК	2,51, РК	2,53, РК
Нейлон/PE (GF-19)	1,72, РК	1,84, РК	2,76, РЗП	2,76, РЗП	2,47, РК	4,73, РЗП
PET-Met/PE (GF-19)	0,63, РК	0,35, РК	0,00, РК	0,00, РК	0,00, РК	0,73, РК
OPP-Met/PE (GF-19)	0,73, РК	0,59, РК	0,32, РК	0,50, РК	0,82, РК	0,65, РК
OPP-Met/CoexPP (70SPW)	0,60, РК	0,78, РК	0,39, РК	0,66, РК	0,79, РК	0,63, РК
Фольга с подложкой/нейлон	0,93, РК	1,08, РК	0,29, РК	0,78, РК	0,44, РК	0,58, РК
Фольга с подложкой/PET (92LBT)	0,70, РК	0,67, РК	0,25, РК	0,12, РК	0,55, РК	0,92, РК
Фольга с подложкой/PE (GF-19)	1,20, РК	1,29, РК	1,09, РК	1,18, РК	0,68, РК	0,95, РК

(57) Формула изобретения

1. Содержащий концевые эпоксигруппы сложный полиэфир, обладающий структурой

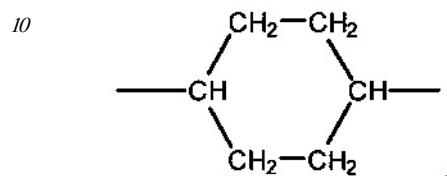
где R^1 обозначает G обозначает

- A - обозначает двухвалентную алкильную группу, обозначающую $-(CH_2)_n-$, где n равно от 1 до 6, - CA - обозначает двухвалентную циклоалкильную группу, содержащую 12 или менее атомов углерода, которая может быть замещена одной или большим количеством линейных алкильных групп, и - R^2 - обозначает двухвалентную органическую группу, содержащую менее 50 атомов углерода, обозначающую

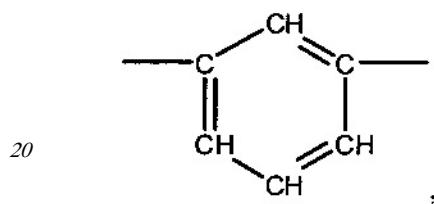


где указанные $-\text{R}^3-$, $-\text{R}^4-$ и $-\text{R}^5-$ все независимо обозначают двухвалентную органическую группу, и где указанное p равно от 0 до 20.

2. Сложный полиэфир по п. 1, в котором указанный $-\text{CA}-$ обозначает



15 3. Сложный полиэфир по п. 1, в котором указанный $-\text{R}^3-$ обозначает $-(\text{CH}_2)_q-$ или



где q равно от 1 до 8.

25 4. Сложный полиэфир по п. 1, в котором указанный $-\text{R}^4-$ обозначает $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ или $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

30

35

40

45