



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2005130177/04, 20.02.2004

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
20.02.2004

(30) Конвенционный приоритет:
28.02.2003 US 10/377,440

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2006

(45) Опубликовано: 10.10.2008 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 5686544 A, 11.11.1997. US 6248846
A, 19.06.2001. US 5935711 A, 10.08.1999. RU
2142480 C1, 10.12.1999.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную фазу:
28.09.2005

(86) Заявка РСТ:
US 2004/005828 (20.02.2004)

(87) Публикация РСТ:
WO 2004/078871 A1 (16.09.2004)

Адрес для переписки:
129010, Москва, ул. Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной, рег. № 517

(72) Автор(ы):

ЗОННЕНШАЙН Марк Ф. (US),
УЭББ Стивен П. (US),
УЭНДТ Бенджамин Л. (US),
ХАРРИНГТОН Дэниел Р. (US)

(73) Патентообладатель(и):

ДАУ ГЛОБАЛ ТЕКНОЛОДЖИЗ ИНК. (US)

(54) ИНИЦИИРУЕМЫЕ ОРГАНОБОРАН-АМИННЫМ КОМПЛЕКСОМ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ
КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ СИЛОКСАНОВЫЕ ПОЛИМЕРИЗУЮЩИЕСЯ КОМПОНЕНТЫ,
СПОСОБЫ ИХ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ, КЛЕЕВЫЕ КОМПОЗИЦИИ НА ИХ ОСНОВЕ И СПОСОБ
СКЛЕИВАНИЯ ДВУХ ПОДЛОЖЕК С ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ

(57) Реферат:

Изобретение относится к иницируемым
органоборан-аминным комплексом
полимеризующимся композициям, содержащим
силоксановые полимеризующиеся компоненты.
Техническая задача - разработка клеевых систем,
которые могут склеиваться с подложками с низкой
поверхностной энергией, и систем инициатора,
которые облегчают такое склеивание. Предложена
полимеризующаяся композиция, содержащая: а)
органоборан-аминный комплекс; б) один или более
мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих
олефиновую ненасыщенность, которые способны
полимеризоваться свободнорадикальной
полимеризацией; в) одно или более соединений,

олигомеров или форполимеров, имеющих
силоксановую главную цепь и реакционные
остатки, способные к полимеризации; и d)
катализатор полимеризации одного или более
соединений, олигомеров или форполимеров,
имеющих силоксановую главную цепь и
реакционные остатки, способные к полимеризации.
Указанная композиция может дополнительно
содержать соединение, которое вызывает
диссоциацию органоборан-аминного комплекса. В
предпочтительном варианте двухкомпонентная
композиция дополнительно содержит соединение,
которое взаимодействует как с б) одним или более
мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих
олефиновую ненасыщенность, которые способны

полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; так и с с) одним или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционные остатки, способные к полимеризации. Указанная композиция может быть полимеризована при взаимодействии двух компонентов композиции.

Предложен также органоборан-аминный комплекс, содержащий алкилборан, имеющий лиганды, которыми являются алкил, циклоалкил, или тот и другой, и аминосилоксан. Предложенная полимеризующаяся композиция применима в клеях, герметиках и покрытиях. 12 н. и 5 з.п. ф-лы, 13 табл.

RU 2 3 3 5 5 1 7 C 2

RU 2 3 3 5 5 1 7 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2005130177/04, 20.02.2004**(24) Effective date for property rights: **20.02.2004**(30) Priority:
28.02.2003 US 10/377,440(43) Application published: **20.03.2006**(45) Date of publication: **10.10.2008 Bull. 28**(85) Commencement of national phase: **28.09.2005**(86) PCT application:
US 2004/005828 (20.02.2004)(87) PCT publication:
WO 2004/078871 A1 (16.09.2004)Mail address:
**129010, Moskva, ul. B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i
Partnery", pat.pov. E.E.Nazinoj, reg. № 517**

(72) Inventor(s):

**ZONNENShAJN Mark F. (US),
UEhBB Stiven P. (US),
UEhNDT Bendzhamin L. (US),
KhARRINGTON Dehniel R. (US)**

(73) Proprietor(s):

DAU GLOBAL TEKNOLODZhIZ INK. (US)

(54) **POLYMERISING COMPOSITIONS INITIATED BY ORGANOBORANE AMINE COMPLEX AND CONTAINING SILOXANE POLYMERISING COMPONENTS, METHODS OF POLYMERISATION, GLUE COMPOSITIONS BASED ON THEM, METHOD OF GLUING TWO SUBSTRATES USING THEM**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention concerns polymerising composition containing: a) organoborane amine complex; b) one or more monomers, oligomers or polymers non-saturated by olefins and capable of free-radical polymerisation; c) one or more compounds, oligomers or prepolymers with main siloxane chain and reaction residues capable of polymerisation; and d) polymerisation catalyst for one or more compounds, oligomers or prepolymers with main siloxane chain and reaction residues capable of polymerisation. The claimed composition can additionally contain compound causing dissociation of organoborane amine complex. Preferably the two-component composition additionally includes a compound interacting with

both b) one or more monomers, oligomers or polymers non-saturated by olefins and capable of free-radical polymerisation and c) one or more compounds, oligomers or prepolymers with main siloxane chain and reaction residues capable of polymerisation. The claimed composition can be polymerised by reaction of two composition components. The invention also concerns organoborane amine complex including alkylborane and ligands in the form of alkyl, cycloalkyl or both, and aminosiloxane. The claimed polymerising composition can be applied in glues, seals and coatings.

EFFECT: glue systems capable of gluing substrates with low surface energy, and initiation systems facilitating such gluing.

17 cl, 13 tbl, 91 ex

Данное изобретение относится к иницируемым органоборан-аминным комплексом полимеризующимся композициям, которые содержат силоксановые полимеризующиеся компоненты. Полимеризующиеся композиции содержат соединения, содержащие остатки, способные к свободнорадикальной полимеризации, и полимеризующиеся соединения, содержащие силоксан. В другом варианте данное изобретение относится к клеям, герметикам и покрытиям, содержащим органоборан-аминные комплексы и остатки, способные к свободнорадикальной полимеризации, и полимеризующиеся соединения, содержащие силоксановые главные цепи. Другим вариантом данного изобретения являются органоборан-аминные комплексы, в которых амин имеет силоксановую функциональность. Другой вариант данного изобретения относится к полимеризующимся композициям, содержащим соединения, содержащие остатки, способные к свободнорадикальной полимеризации, и органоборан-аминные комплексные инициаторы и силиконсодержащие материалы, способные к получению кислоты при воздействии влаги, обеспечивая стабильность полимеризующейся композиции в однокомпонентной рецептуре в отсутствие влаги.

Во многих практических случаях, в которых соединения подвергаются полимеризации, например, когда полимеризующиеся соединения используются в качестве клеев, желательно иметь полимеризующиеся композиции и клеевые композиции, которые могут отверждаться по потребности при осуществлении такой операции, как нагревание, сдвиговое деформирование или контактирование двух или более компонентов, содержащих реакционно-способные материалы. Отверждение по потребности означает, что полимеризация может быть инициирована, когда желательно. Значительной проблемой композиций, отверждающихся по потребности, является стабильность композиций. Много таких композиций будет частично отверждаться при или около температуры окружающей среды, что дает увеличенную вязкость, вызывающую трудности в переработке и сниженную функциональность полимеризующейся композиции или клеевой композиции.

Олефины с низкой поверхностной энергией, такие как полиэтилен, полипропилен и политетрафторэтилен, имеют ряд перспективных характеристик в ряде использований, таких как применения для игрушек, автомобильных деталей, фурнитуры и т.п. Из-за низкой поверхностной энергии указанных полимерных материалов очень трудно найти клеевые композиции, которые соединяются с указанными материалами. Коммерчески доступные клеи, которые используются для указанных пластиков, требуют времязатратной или обширной предварительной обработки поверхности перед тем, как клей соединяется с поверхностью. Такие обработки включают обработку коронным разрядом, газопламенную обработку, нанесение грунтовок и т.п. Требование обширной предварительной обработки поверхности ведет к значительным ограничениям для конструкторов автомобильных частей, игрушек, фурнитуры и т.п.

Ряд патентов, выданных Skoultchi (патенты США №№ 5106928, 5143884, 5286821, 5310835 и 5376746 (все приведены здесь в качестве ссылки)), рассматривают двухкомпонентную иницирующую систему, которая используется в акриловых клеевых композициях. Первый компонент двухкомпонентной системы включает стабильный органоборан-аминный комплекс, а второй компонент включает дестабилизатор или активатор, такой как органическая кислота или альдегид. Органоборановое соединение комплекса имеет три лиганда, которые могут быть выбраны из C_{1-10} -алкильных групп или фенильных групп. Рассмотренные клеевые композиции предназначены для использования в конструкционных и полуконструкционных клеевых применениях, таких как магнитофон, склеивание металла с металлом, склеивание автомобильного стекла с металлом, склеивание стекла со стеклом, склеивание компонентов печатных плат, склеивание отдельных пластиков с металлом, стекла с деревом и т.д., или для электромагнитов двигателей.

Zharov et al. рассматривают в ряде патентов США (US 5539070, US 5690780 и US 5691065 (все приведены здесь в качестве ссылки)) полимеризующиеся акриловые композиции, которые, в частности, используются в качестве клеев, в которых

органоборан-аминные комплексы используются для инициирования отверждения. Рассматривается, что указанные комплексы являются хорошими для инициирования полимеризации клея, который соединяется с подложками с низкой поверхностной энергией.

Росіus в ряде патентов (US 5616796, US 5621143, US 5681910, US 5686544, US 5718977 и US 5795657 (все приведены здесь в качестве ссылки)) рассматривает органоборан-аминные комплексы, использующие ряд аминов, таких как полиоксипаликиленполиамины и полиамины, которые являются продуктом взаимодействия первичных диаминов и соединений, имеющих не менее двух групп, которые взаимодействуют с первичным амином. US 5686544 (Росіus) рассматривает композицию, содержащую органоборан-полиаминный комплекс, полиол и изоцианатный комплексдиссоциирующий агент.

После полимеризации многие композиции-прототипы показывают превосходную стабильность, прочность и адгезию при или около температур окружающей среды, но при температурах выше или ниже комнатной температуры претерпевают значительную потерю прочности и адгезии благодаря размягчению при температурах выше температуры стеклования клея и становятся хрупкими при температурах ниже температуры стеклования клеевой матрицы. Это ограничивает условия, где могут использоваться подложки, склеенные с использованием указанных клеев.

Поэтому существует необходимость в клеевых системах, которые могут склеиваться с подложками с низкой поверхностной энергией, и в системах инициатора, которые облегчают такое склеивание. Кроме того, требуются полимерные композиции и клеевые системы, которые являются термостойкими при или около температур окружающей среды и которые полимеризуются, когда желает пользователь. Также требуются клеевые композиции, которые способны склеивать подложки с низкой поверхностной энергией и склеивать подложки с низкой поверхностной энергией с другими подложками без необходимости интенсивной и дорогостоящей предварительной обработки. Также желательными являются композиции, которые имеют стабильность и адгезию при температурах, отличающихся от комнатной температуры.

В одном варианте предмета изобретения является полимеризующаяся композиция, содержащая а) органоборан-аминный комплекс; б) один или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; с) одно или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации; и d) катализатор полимеризации одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации. Некоторые композиции изобретения могут полимеризоваться при воздействии температуры, при которой органоборан-аминный комплекс подвергается диссоциации и иницирует полимеризацию реакционно-способных соединений, олигомеров или форполимеров.

В другом варианте предмета изобретения является двухкомпонентная полимеризующаяся композиция, содержащая а) органоборан-аминный комплекс; б) один или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; с) одно или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации; d) эффективное количество соединения, которое заставляет органоборан-аминный комплекс диссоциировать, высвобождая боран с иницированием полимеризации одного или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность; и е) катализатор полимеризации одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации. Соединение, которое вызывает диссоциацию комплекса, содержится отдельно от комплекса до тех пор, пока иницирование полимеризации не является желательным. Может быть желательно выдерживать каталитические компоненты, используемые в композиции, отдельно от

компонентов композиции, с которыми они могут взаимодействовать в обычных условиях хранения или транспортировки, например в отдельных компонентах двухкомпонентной композиции.

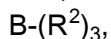
В предпочтительном варианте двухкомпонентная композиция дополнительно содержит
 5 соединение, которое взаимодействует как с b) одним или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; так и с с) одним или более соединений, олигомеров или полимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации. Указанная композиция может
 10 полимеризоваться при контактировании двух компонентов композиции.

В другом варианте предметом изобретения является органоборан-аминный комплекс, имеющий лиганды, которыми являются алкил, циклоалкил или оба и аminosилоксан.

В еще одном варианте предметом изобретения является полимеризующаяся композиция, содержащая а) органоборан-аминный комплекс; b) один или более мономеров,
 15 олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; и с) соединение, которое имеет силоксановые группы в своей главной цепи и содержит остаток, который при воздействии влаги высвобождает кислоту, способную диссоциировать органоборан-аминный комплекс. Указанная композиция может быть полимеризована при выдержке композиции при
 20 атмосферной влажности в таких условиях, что компонент с) разлагается с образованием кислоты, которая заставляет органоборан-аминный комплекс диссоциировать и инициировать полимеризацию.

Полимеризующиеся композиции данного изобретения являются стабильными при или около температуры окружающей среды и могут отверждаться по потребности при
 25 контактировании двух компонентов композиции или альтернативно при нагревании композиции выше температуры термической диссоциации органоборан-аминного комплекса. Кроме того, полимеризующиеся композиции изобретения могут образовывать связи с подложками с низкой поверхностной энергией без необходимости грунтовок или обработки поверхности. Указанные полимеризующиеся композиции могут использоваться в
 30 качестве клеев, покрытий или для ламинирования подложек вместе. Полимеризующиеся композиции могут также иметь превосходную когезионную и адгезионную прочность при повышенных температурах и, таким образом, иметь превосходную стабильность при высоких температурах. Композиции изобретения также имеют превосходные свойства в широком интервале температур, в том числе при низких температурах, например до -40°C .

35 Органобораном, используемым в комплексе, является триалкилборан или алкилциклоалкилборан. Предпочтительно такой боран соответствует формуле 1:



в которой В представляет собой бор; и R^2 представляет собой отдельно в каждом
 40 случае C_{1-10} -алкил, C_{3-10} -циклоалкил, или два или более R^2 могут соединяться с образованием циклоалифатического кольца. Предпочтительно R^2 представляет собой C_{1-4} -алкил, даже более предпочтительно C_{2-4} -алкил и наиболее предпочтительно C_{3-4} -алкил. Среди предпочтительных органоборанов находятся триэтилборан, триизопропилборан и три-н-бутилборан.

45 Аминами, используемыми в комплексе органоборанового соединения, могут быть любой амин или смесь аминов, которые образуют комплекс с органобораном и которые могут выделиться из комплекса при воздействии комплексдиссоциирующего агента. Желательность использования данного амина в органоборан-аминном комплексе может быть рассчитана по разности энергии между комплексом кислоты Льюиса-основания
 50 Льюиса и суммой энергий отдельной кислоты Льюиса (органоборана) и основания Льюиса (амин), известной как энергия связи. Чем более отрицательна энергия связи, тем более стабилен комплекс.

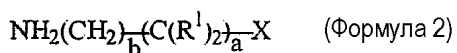
Энергия связи=(энергия комплекса-(энергия кислоты Льюиса+энергия основания Льюиса))

Такие энергии связи могут быть рассчитаны с использованием теоретических от начала

методов, таких как метод Хартри-Фок (метод самосогласованного поля) и базисная система 3-21G. Эти компьютерные методы являются коммерчески доступными, использующими коммерческие компьютерные средства, такие как программы SPARTAN и Gaussian 98 с Силиконовой графической рабочей станцией. Предпочтительными являются амины, имеющие энергию связи амин/органоборан 10 ккал/моль или более, более предпочтительными являются амины, имеющие энергию связи 15 ккал/моль или более, и даже более предпочтительными являются амины с энергией связи 20 ккал/моль или более. В варианте, где полимеризация композиций изобретения инициируется при использовании комплексдиссоциирующего агента, энергия связи амина с органобораном составляет предпочтительно 50 ккал/моль или менее и наиболее предпочтительно 30 ккал/моль или менее. В варианте, где полимеризация композиций изобретения инициируется при использовании тепла, энергия связи амина составляет предпочтительно 100 ккал/моль или менее, более предпочтительно 80 ккал/моль или менее и наиболее предпочтительно 50 ккал/моль или менее.

Предпочтительные амины включают первичные или вторичные амины или полиамины, содержащие первичные или вторичные аминогруппы, или аммиак, как рассмотрено в US 5539070 (Zharov), столбец 5, строки 41-53, приведенном здесь в качестве ссылки, в US 5106928 (Skoultchi), столбец 2, строки 29-58, приведенном здесь в качестве ссылки, и в US 5686544 (Pocius), столбец 7, строка 29 - столбец 10, строка 36, приведенном здесь в качестве ссылки; этаноламин, вторичные диалкилдиамины или полиоксиалкиленполиамины; и продукты реакции концевых аминогрупп диаминов и соединений, имеющих две или более групп, взаимодействующих с аминами, как рассмотрено в US 5883208 (Deviny), столбец 7, строка 30 - столбец 8, строка 56, приведенном здесь в качестве ссылки. Что касается реакционных продуктов, описанных в последнем патенте, предпочтительные первичные диамины включают первичные алкилдиамины, первичные арилдиамины, первичные алкарилдиамины и полиоксиалкилендиамины; и соединения, взаимодействующие с аминами, включают соединения, которые содержат два или более остатков карбоновых кислот, сложные эфиры карбоновых кислот, галогенангидриды карбоновых кислот, альдегиды, эпоксиды, спирты и акрилатные группы. Предпочтительные амины, описанные в US 5883208 (Deviny), включают н-октиламин, 1,6-диаминогексан (1,6-гександиамин), диэтиламин, дибутиламин, диэтилентриамин, дипропилендиамин, 1,3-пропилендиамин (1,3-пропандиамин), 1,2-пропилендиамин, 1,2-этандиамин, 1,5-пентандиамин, 1,12-додекандиамин, 2-метил-1,5-пентандиамин, 3-метил-1,5-пентандиамин, триэтилентетраамин и диэтилентриамин. Предпочтительные полиоксиалкиленполиамины включают полиэтиленоксиддиамины, полипропиленоксиддиамины, триэтиленгликольпропилендиамин, политетраметиленоксиддиамин и полиэтиленоксид-сополипропиленоксиддиамины.

В одном предпочтительном варианте амин содержит соединение, имеющее первичный амин и одну или более групп, принимающих водородную связь, где имеется не менее двух углеродных атомов, предпочтительно не менее трех, между первичным амином и группами, принимающими водородную связь. Предпочтительно алкиленовый остаток расположен между первичным амином и группой, принимающей водородную связь. Группа, принимающая водородную связь, означает здесь функциональную группу, которая либо посредством между-, либо внутримолекулярного взаимодействия с водородом амина, образующего комплекс с бораном, увеличивает электронную плотность азота аминогруппы, образующей комплекс с бораном. Предпочтительные группы, принимающие водородную связь, включают первичные амины, вторичные амины, третичные амины, простые эфиры, галоген, простые полиэфиры, простые тиоэфиры и полиамины. В предпочтительном варианте амин соответствует формуле 2:



в которой:

R^1 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил, C_3 -

¹⁰-циклоалкил, или два или более R^1 могут образовать циклическую кольцевую структуру, которая может иметь одно или более циклических колец;

X представляет собой остаток, принимающий водородную связь;

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

⁵ b представляет собой целое число от 0 до 1; и сумма a и b отдельно в каждом случае составляет от 2 до 10.

Предпочтительно R^1 представляет собой водород, метил, или два или более R^1 соединяются с образованием 5- или 6-звенного циклического кольца. В предпочтительном варианте X представляет собой остаток, принимающий водородную связь, при условии, что ¹⁰ когда остатком, принимающим водородную связь, является амин, он представляет собой третичный или вторичный амин. Предпочтительно группа, принимающая водородную связь, имеет один или более атомов азота, кислорода, серы или галогена в группе.

Более предпочтительно X представляет собой отдельно в каждом

¹⁵ случае $-N(R^8)_2$, $-OR^{10}$, $-SR^{10}$ или галоген. R^8 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил, C_{3-10} -циклоалкил, $-(C(R^1)_2)_d-W$, или два R^8 могут соединяться с образованием структуры, имеющей одно или более циклических колец. R^{10} отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил, C_{3-10} -циклоалкил или $-(C(R^1)_2)_d-W$. Более предпочтительно X представляет собой $-N(R^8)_2$ или $-OR^{10}$.

²⁰ Предпочтительно R^8 и R^{10} отдельно в каждом случае представляют собой водород, C_{1-4} -алкил или $-(C(R^1)_2)_d-W$, более предпочтительно водород, C_{1-4} -алкил и наиболее предпочтительно водород или метил. W отдельно в каждом случае представляет собой водород, или C_{1-10} -алкил, или X и более предпочтительно водород или C_{1-4} -алкил.

²⁵ Когда W представляет собой X, это означает, что группа, принимающая водородную связь, имеет более одного остатка, принимающего водородную связь, как описано здесь.

Предпочтительно a равно 1 или более и более предпочтительно 2 или более.

Предпочтительно a равно 6 или менее и наиболее предпочтительно 4 или менее.

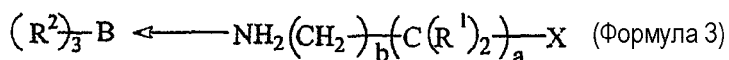
Предпочтительно b равно 1. Предпочтительно сумма a и b равна целому числу 2 или более и наиболее предпочтительно 3 или более. Предпочтительно сумма a и b отдельно в каждом

³⁰ случае равна 6 или менее и более предпочтительно 4 или менее. Предпочтительно d отдельно в каждом случае равно целому числу от 1 до 4, более предпочтительно 2-4 и наиболее предпочтительно 2-3. Среди аминов, соответствующих формуле 2,

предпочтительными являются диметиламинопропиламин, метоксипропиламин, диметиламиноэтиламин, диметиламинобутиламин, метоксибутиламин, метоксиэтиламин,

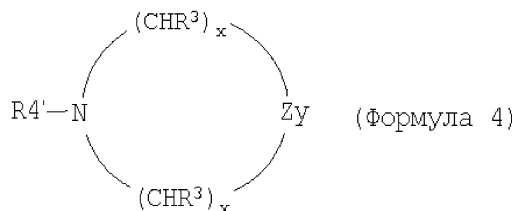
³⁵ этоксипропиламин, пропоксипропиламин, простые полиалкиленэфир с аминным окончанием (такие как простой трис-(поли(пропиленгликолевый) эфир триметилпропана с аминным окончанием) и аминопропилпропандиамин.

В одном варианте предпочтительный аминный комплекс соответствует формуле 3:



в которой R^1 , R^2 , X, a и b являются такими, как определено ранее.

⁴⁵ В другом варианте амином является алифатический гетероцикл, имеющий не менее одного азота в гетероцикле. Гетероциклическое соединение может также содержать один или более атомов азота, кислорода, серы или двойных связей. Кроме того, гетероцикл может содержать многочисленные кольца, где, по меньшей мере, одно из колец имеет азот в кольце. Предпочтительно, алифатический гетероциклический амин соответствует формуле 4:



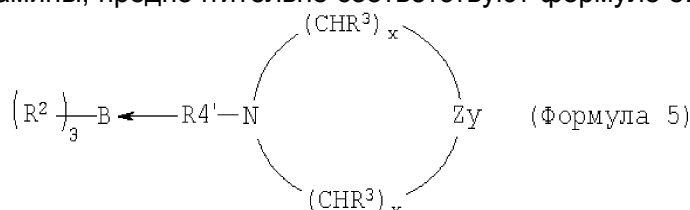
в которой:

R^3 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил, C_3 -

10-циклоалкил или образует двойную связь со смежным атомом. $\text{R}^{4'}$ отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил или образует циклическое кольцо с R^3 , Z или заместителем на Z. Z отдельно в каждом случае представляет собой серу, кислород или $-\text{NR}^4$. R^4 отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-10} -алкил, C_{6-10} -арил или C_{7-10} -алкарил. x отдельно в каждом случае представляет собой целое число от 1 до 10, при условии, что сумма всех случаев x должна быть от 2 до 10. y отдельно в каждом случае равен 0 или 1. Два или более R^3 , R^4 и $\text{R}^{4'}$ могут соединяться с образованием циклических колец, образуя в результате многоциклическое соединение.

Предпочтительно R^3 отдельно в каждом случае представляет собой водород, метил или образует двойную связь со смежным атомом. Предпочтительно Z представляет собой NR^4 . Предпочтительно R^4 представляет собой водород или C_{1-4} -алкил и более предпочтительно водород или метил. Предпочтительно $\text{R}^{4'}$ представляет собой водород или C_{1-4} -алкил, более предпочтительно водород или метил и наиболее предпочтительно водород. Предпочтительно x равен от 1 до 5, и сумма всех случаев x равна 3-5.

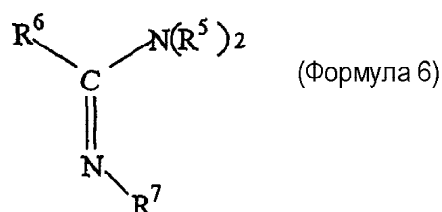
Предпочтительные соединения, соответствующие формуле 4, включают морфолин, пиперидин, пирролидин, пиперазин, 1,3,3-триметил-6-азабицикло[3,2,1]октан, тиазолидин, гомопиперазин, азиридин, 1-амино-4-метилпиперазин, 3-пирролин и аминопропилморфолин и т.п. Комплексы, содержащие алифатические гетероциклические амины, предпочтительно соответствуют формуле 5:



в которой R^2 , R^3 , $\text{R}^{4'}$, Z, x и y являются такими, как определено ранее.

В еще одном варианте амином, который образует комплекс с органобораном, является амидин. Может быть использовано любое соединение со структурой амидина, где амидин имеет достаточную энергию связи, как определено ранее, с органобораном.

Предпочтительные амидинные соединения соответствуют формуле 6:



в которой:

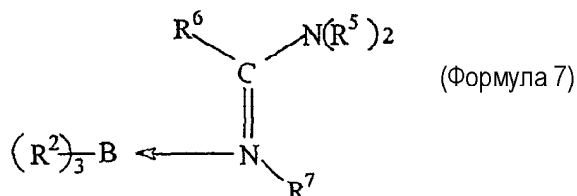
R^5 , R^6 и R^7 отдельно в каждом случае представляют собой водород, C_{1-10} -алкил или C_3 -

10-циклоалкил; два или более из R^5 , R^6 и R^7 могут соединяться в любой комбинации с образованием кольцевой структуры, которая может иметь одно или более колец.

Предпочтительно R^5 , R^6 и R^7 отдельно в каждом случае представляют собой водород, C_{1-4} -алкил или C_{5-6} -циклоалкил. Наиболее предпочтительно R^7 представляет

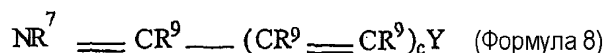
собой водород или метил. В одном варианте, где два или более из R^5 , R^6 и R^7 соединяются с образованием кольцевой структуры, кольцевой структурой является предпочтительно одинарная или двойная кольцевая структура. Среди предпочтительных амидинов находятся 1,8-дiazобикарбо[5,4]ундец-7-ен, тетрагидропиримидин, 2-метил-2-имидазолин и 1,1,3,3-тетраметилгуанидин и т.п.

Органоборан-амидинные комплексы предпочтительно соответствуют формуле 7:



в которой R^2 , R^5 , R^6 и R^7 являются такими, как определено ранее.

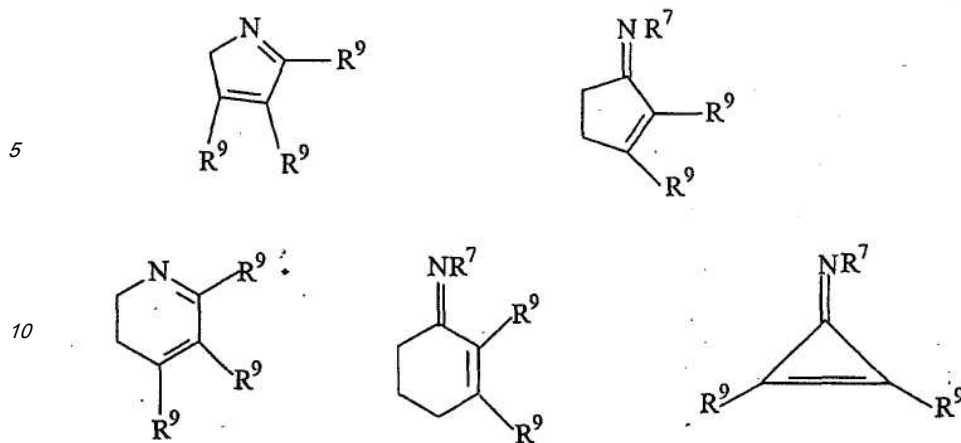
Еще в одном варианте амином, который образует комплекс с органобораном, является сопряженный имин. Может быть использовано любое соединение со структурой сопряженного имина, в котором имин имеет достаточную энергию связи, как определено ранее, с органобораном. Сопряженным имином может быть имин с прямолинейной или разветвленной цепью или циклический имин. Предпочтительные иминные соединения соответствуют формуле 8:



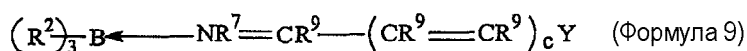
в которой R^7 представляет собой водород, алкил или образует кольцо с R^9 или Y . Y независимо в каждом случае представляет собой водород, $N(R^4)_2$, OR^4 , $C(O)R^4$, галоген, алкиленовую группу, которая образует циклическое кольцо с R^7 или R^9 . R^9 независимо в каждом случае представляет собой водород, Y , C_{1-10} -алкил, C_{3-10} -циклоалкил, $-(C(R^9)_2 - (CR^9 = CR^9)_c Y$, или два или более R^9 могут соединяться с

образованием кольцевой структуры, при условии, что электронообогащенная группа в Y является сопряженной относительно двойной связи азота имина, и с отдельно в каждом случае представляет собой целое число от 1 до 10. Предпочтительно R^9 отдельно в каждом случае представляет собой водород или метил. Y предпочтительно представляет собой $N(R^4)_2$, SR^4 , OR^4 или алкиленовую группу, которая образует циклическое кольцо с R^9 . Y более предпочтительно представляет собой $N(R^4)_2$ или алкиленовую группу, которая образует циклическое кольцо с R^9 . Предпочтительно c представляет собой целое число от 1 до 5 и наиболее предпочтительно 1. Среди предпочтительных сопряженных иминов, используемых в данном изобретении, находятся 4-диметиламинопиридин, 2,3-бис(диметиламино)циклопропенимин, 3-(диметиламино)акролеинимин и 3-(диметиламино)метакролеинимин и т.п.

Среди предпочтительных циклических иминов находятся циклические имины, соответствующие следующим структурам:

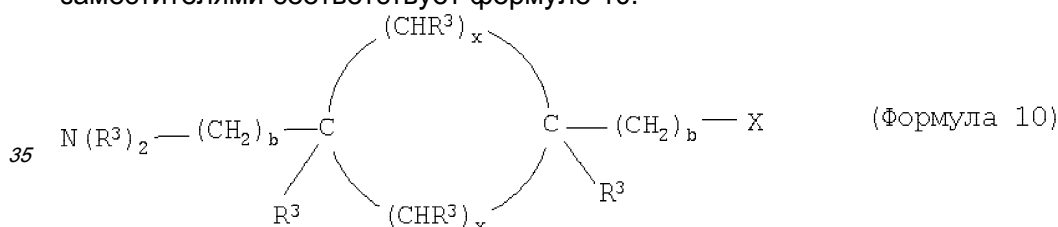


15 Комплексы с сопряженными имидами предпочтительно соответствуют формуле 9:



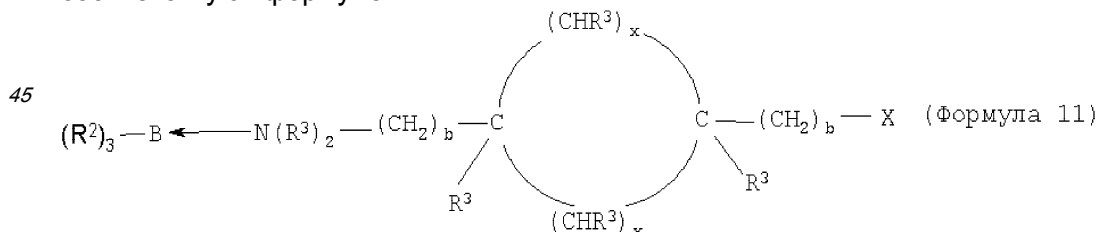
20 в которой R^2 , R^7 , R^9 , c и Y являются такими, как определено ранее.

В другом варианте амином может быть алициклическое соединение, имеющее связь с заместителем алициклического кольца, содержащим аминный остаток. Аминосодержащее алициклическое соединение может иметь второй заместитель, который содержит один или более атомов азота, кислорода, серы или двойную связь. Алициклическое кольцо может
25 содержать одну или более двойных связей. Алициклическое соединение может иметь одно- или многокольцевую структуру. Предпочтительно амин на первом заместителе является первичным или вторичным. Предпочтительно алициклическое кольцо является 5- или 6-звенным кольцом. Предпочтительно функциональными группами на втором заместителе X являются амины, простые эфиры, простые тиоэфиры или галогены. В предпочтительном
30 варианте алициклическое соединение с одним или более аминсодержащими заместителями соответствует формуле 10:



40 в которой R^3 , X , b и x являются такими, как определено ранее. Включенными в аминзамещенные алициклические соединения являются изофорондиамин и изомеры бис(аминоэтил)циклогексана.

Комплексы, использующие аминзамещенные алициклические соединения, соответствуют формуле 11:

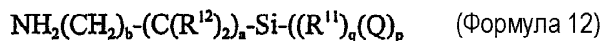


50 в которой R^2 , R^3 , X , b и x являются такими, как определено ранее.

В другом предпочтительном варианте амин дополнительно содержит силоксан, т.е. аминсилоксан. Может использоваться любое соединение как с аминными, так и с силоксановыми звеньями, в котором амин имеет достаточную энергию связи, как описано

ранее, с органобораном. Предпочтительно силоксановый остаток будет позволять данному компоненту участвовать в полимеризации силоксановых мономеров, олигомеров и/или полимеров. Силоксансодержащими мономерами, олигомерами и/или полимерами может быть любое соединение, которое содержит силикон. Предпочтительно силоксановое

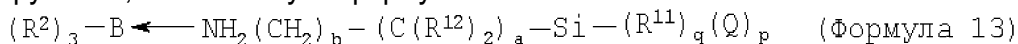
соединение имеет реакционно-способную функциональность. Предпочтительные реакционно-способные функциональности включают гидрид, олефиновую ненасыщенность, гидроксил и гидролизующиеся остатки, которые гидролизуются с образованием силанольного остатка. Предпочтительный вариант рецептуры имеет следующую общую формулу:



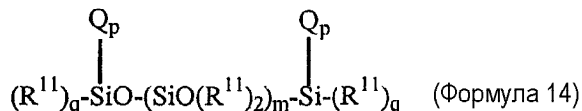
Q представляет собой гидролизующийся остаток. Предпочтительно Q отдельно в каждом случае представляет собой атом водорода, атом галогена, алкоксигруппу, ацилоксигруппу, кетоксиматную группу, аминогруппу, амидогруппу, ацидоамидогруппу, аминоксигруппу, меркаптогруппу или алкенилоксигруппу. Предпочтительными среди гидролизующихся групп являются атом водорода, алкоксигруппа, ацилоксигруппа, кетоксиматная группа, аминогруппа, амидогруппа, аминоксигруппа, меркаптогруппа и алкенилоксигруппа. Алкоксигруппа является более предпочтительной, причем метокси- или этоксигруппа является наиболее предпочтительной для использования в обработке благодаря их умеренной гидролизруемости. Предпочтительно Q представляет собой $-\text{OR}^{13}$, где R^{13} отдельно в каждом случае представляет собой алкил или водород. Предпочтительно R^{13} представляет собой низший C_{1-4} -алкил, даже более предпочтительно этил или метил и наиболее предпочтительно метил. R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или соответствует формуле $((\text{CR}^{14}\text{H})_r\text{O})_n-(\text{NR}^4)_b-(\text{CH}_2)_o-\text{NH}_2$, при условии, что, по меньшей мере, один R^{11} содержит первичный амин. В формуле 12 R^4 предпочтительно представляет собой водород или C_{1-10} -алкильную группу. Более предпочтительно R^{11} отдельно в каждом случае представляет собой C_{1-20} -алкил, C_{2-20} -алкенил с винильным окончанием или соответствует формуле $((\text{CR}^{14}\text{H})_r\text{O})_n-(\text{NR}^4)_b-(\text{CH}_2)_o-\text{NH}_2$ и наиболее предпочтительно C_{1-4} -алкил, C_{2-8} -алкенил или соответствует формуле $((\text{CR}^{14}\text{H})_r\text{O})_n-(\text{NR}^4)_b-(\text{CH}_2)_o-\text{NH}_2$. В варианте, когда R^{11} представляет собой алкенил, ненасыщенность предпочтительно располагается на концевом углероде. R^{12} независимо в каждом случае представляет собой H, алкил, арил, алкокси и может, кроме того, содержать один или более первичных, вторичных или третичных аминов. В варианте, когда R^{12} представляет собой алкокси, вторичный или третичный амин, соединения, описанные формулой 12, могут подвергаться внутримолекулярному соединению водородной связью подобно соединению, описанному формулой 2. Это обеспечивает возможность образования комплексов с более высокой стабильностью. Предпочтительно R^{12} отдельно в каждом случае представляет собой водород, C_{1-20} -алкил, C_{6-20} -арил или C_{1-20} -алкокси, и наиболее предпочтительно C_{1-4} -алкил, C_{6-12} -арил или C_{1-4} -алкокси. Предпочтительно R^{13} независимо в каждом случае представляет собой C_{1-20} -алкил или водород и наиболее предпочтительно C_{1-4} -алкил или водород. Предпочтительно R^{14} представляет собой водород или алкил. Предпочтительно R^{14} представляет собой водород или низший алкил, более предпочтительно водород или C_{1-6} -алкил, даже более предпочтительно водород, метил или этил и наиболее предпочтительно водород или метил. p отдельно в каждом случае представляет собой число от 1 до 3, и q отдельно в каждом случае представляет собой целое число от 1 до 2, где сумма p и q в каждом силиконовом остатке равна 3. Предпочтительно p составляет 2 или 3-10 или более и наиболее предпочтительно 20 или более. n отдельно в каждом случае представляет собой целое число 100 или менее, более предпочтительно 60 или менее и наиболее предпочтительно 50 или менее. o представляет собой целое число 1 или более, более предпочтительно 3 или более и наиболее

предпочтительно 4 или более. о представляет собой целое число 9 или менее, более предпочтительно 7 или менее и наиболее предпочтительно 5 или менее. г представляет собой целое число 2 или 4.

Комплексы, использующие аминсодержащие силоксановые остатки с гидролизующимися группами, соответствуют формуле 13:

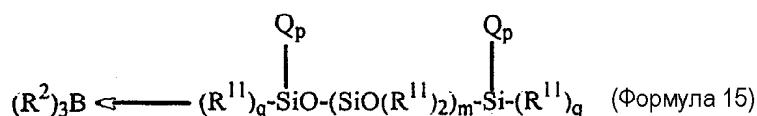


В другом варианте амином является полисилоксан с аминным окончанием и в одном предпочтительном варианте оканчивается полиоксиалкиленовой цепью и имеет одну боковую группу на полисилоксановой главной цепи. Такие амины соответствуют общей формуле 14:

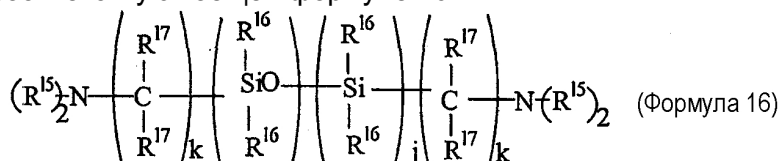


В формуле 14 R^{11} , Q, p и q являются такими, как описано ранее, при условии, что, по меньшей мере, один R^{11} содержит первичный или вторичный амин, предпочтительно первичный амин. m отдельно в каждом случае представляет собой целое число 0 или более, более предпочтительно 1 или более и даже более предпочтительно выбрано так, что молекулярная масса соединения находится в интервале от 250 до 100000 Дальтон и более предпочтительно 10000-60000 Дальтон.

Комплекс представлен формулой 15.

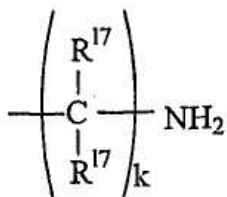


В другом варианте амин представляет собой поли(диалкил- или диарилсилоксановую) главную цепь, имеющую аминные концевые группы, в которых, по меньшей мере, один амин является первичным. Амин может быть полиамином, что означает, что один атом азота амина находится в группе, или моноамином. Предпочтительно указанные соединения соответствуют общей формуле 16:

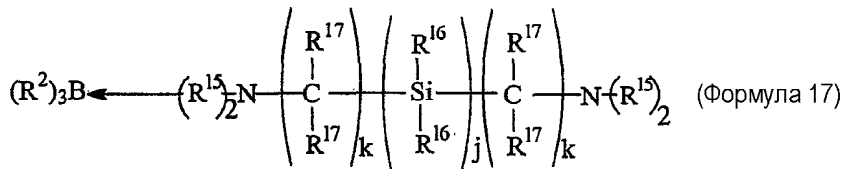


j и k отдельно в каждом случае представляют собой целое число, выбранное так, что молекулярная масса соединения составляет 250-10000. R^{15} независимо в каждом случае представляет собой водород, C_{1-20} -алкил или C_{1-20} -аминоалкил, более предпочтительно водород или C_{1-20} -аминоалкил и наиболее предпочтительно водород. R^{16} отдельно в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкенил, арил, алкарил или аралкил, имеющий до 20, предпочтительно до 8, углеродных атомов. R^{17} независимо в каждом случае представляет собой водород, фтор, C_{1-20} -гидрокарбил или C_{1-20} -фторкарбил, более предпочтительно водород, фтор, C_{1-8} -алкил или C_{1-8} -фторалкил и наиболее предпочтительно H или метил. Предпочтительно j независимо в каждом случае представляет собой число 1 или более, более предпочтительно число 20 или более, наиболее предпочтительно 50 или более. Предпочтительно k независимо в каждом случае представляет собой число 1 или более и наиболее предпочтительно 2 или более. Предпочтительно k независимо в каждом случае представляет собой число 8 или менее и

наиболее предпочтительно 3 или менее. В одном предпочтительном варианте, по меньшей мере, в одном случае R^{15} соответствует следующей формуле:



Комплекс представляется формулой 17:



в которой R^2 , R^{15} , R^{16} , R^{17} , j и k являются такими, как определено ранее.

Эквивалентное отношение аминного соединения (соединений) к борановому соединению в комплексе является относительно важным. Избыток амина является предпочтительным для улучшения стабильности комплекса.

В варианте, где комплексодиссоциирующим агентом является ди- или полиизоцианатное функциональное соединение, а комплекс имеет 1 или 2 аминные функциональности 2 или более, амин после разложения комплекса взаимодействует с изоцианатным функциональным соединением, давая в присутствии полимочевины конечный продукт. Присутствие полимочевины улучшает высокотемпературные свойства композиции.

Полимеризующиеся композиции данного изобретения включают компонент, содержащий полимеризующиеся соединения, способные к свободнорадикальной полимеризации, и второй компонент, содержащий неполимеризованные или частично полимеризованные соединения, содержащие силоксановую функциональность. Два компонента могут быть совместимыми, частично совместимыми или несовместимыми. В предпочтительном варианте полимеризуемая композиция содержит две фазы, одну - на основе соединений, которые полимеризуются через олефиновые связи, и вторую - на основе соединений, которые полимеризуются конденсацией или присоединением. Отвержденные композиции изобретения предпочтительно содержат две области, которые во многих случаях являются несовместимыми. В некоторых вариантах две области являются отдельными фазами или являются взаимопроникающими сетками двух различных полимеров. Две области могут быть химически соединены друг с другом ковалентной связью, если композиция включает сшивающее соединение.

Соединения, способные к свободнорадикальной полимеризации, которые могут быть использованы в полимеризующихся композициях изобретения, включают любые мономеры, олигомеры, полимеры или их смеси, которые содержат олефиновую ненасыщенность, которые могут полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией. Такие соединения хорошо известны специалистам в данной области техники. Патент США № 3275611 (Mottus) приводит описание указанных соединений в тексте от столбца 2, строка 46 по столбец 4, строка 16, что приводится здесь в качестве ссылки. Среди предпочтительных классов соединений, имеющих олефиновую ненасыщенность, находятся мономеры, олигомеры, полимеры и их смеси, производные акрилатов и метакрилатов; углеводороды с олефиновой ненасыщенностью, например этилен, пропилен, бутилен, изобутилен, 1-октен, 1-додецен, 1-гептадецен, 1-эйкозен и т.п.; виниловые соединения, такие как стирол, винилпиридин, 5-метил-2-винилпиридин, винилнафталин, альфа-метилстирол; винил- и винилиденгалоиды; акрилонитрил и метакрилонитрил; винилацетат

и винилпропионат; винилоксиэтанол; винилтриметилацетат; винилгексонат; виниллаурат; винилхлорацетат; винилстеарат; метилвинилкетон; винилизобутиловый эфир; винилэтиловый эфир; соединения, которые имеют множество этиленовых связей, такие как соединения, имеющие сопряженные двойные связи, такие как бутадиен, 2-хлорбутадиен, 5 изопрен и т.п. Примеры предпочтительных акрилатов и метакрилатов рассмотрены в патенте США № 5286821 (Skoultchi), столбец 3, строка 50 - столбец 6, строка 12, приведенном здесь в качестве ссылки, и в патенте США № 5681910 (Pocius), столбец 9, строка 28 - столбец 12, строка 25, приведенном здесь в качестве ссылки. Более предпочтительные олефиновые соединения включают метилакрилат, метилметакрилат, 10 бутилметакрилат, трет-бутилметакрилат, 2-этилгексилакрилат, 2-этилгексилметакрилат, этилакрилат, изоборнилметакрилат, изоборнилакрилат, гидроксиэтилметакрилат, глицидилметакрилат, тетрагидрофурфурилметакрилат, акриламид, н-метилакриламид и другие подобные акрилатсодержащие мономеры. Также используемым является класс полиуретановых форполимеров с акрилатными окончаниями, коммерчески доступных из 15 нескольких источников и полученных взаимодействием реакционно-способных по отношению к изоцианату акрилатных мономера, олигомера или полимера, таких как гидроксиакрилат, с форполимером с изоцианатной функциональностью. Также используемыми в указанных композициях являются акрилатные сшивающие молекулы, включая этиленгликольдиметакрилат, этиленгликольдиакрилат, 20 триэтиленгликольдиметакрилат, диэтиленгликольбисметакрилоксикарбонат, полиэтиленгликольдиакрилат, тетраэтиленгликольдиметакрилат, диглицериндиакрилат, диэтиленгликольдиметакрилат, пентаэритриттриакрилат, триметилпропантриметакрилат, изоборнилметакрилат и тетрагидрофурфурилметакрилат.

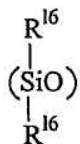
Также очень используемым в композициях настоящего изобретения является класс 25 силоксановых материалов с акрилатным и метакрилатным окончанием, которые могут сшивать акрилатные и силоксановые фазы, полученные в данном изобретении. Примерами таких материалов являются (акрилоксипропил)триметоксисилоксан и (метакрилоксипропил)триметоксисилоксан, доступные от фирмы Shinitsu Silicones, полидиметилсилоксан с акрилокси- и метакрилоксипропил-окончанием и сополимер 30 (акрилоксипропил)- и (метакрилоксипропил)метилсилоксандиметилсилоксан, доступный от фирмы Gel-est (Таллитаун, Пенсильвания).

В варианте, где композиция используется в качестве клея, предпочтительно используют акрилат- и/или метакрилатсодержащие соединения. Наиболее 35 предпочтительные акрилатные и метакрилатные соединения включают метилметакрилат, бутилметакрилат, 2-этилгексилметакрилат и циклогексилметилметакрилат. Предпочтительные количества акрилового мономера (акрилат- и/или метакрилатсодержащих соединений) составляют предпочтительно 10% мас. или более по отношению к общей массе рецептуры, более предпочтительно 20% мас. или более и наиболее предпочтительно 30% мас. или более. Предпочтительные количества акрилового 40 мономера (акрилат- и/или метакрилатсодержащих соединений) составляют, предпочтительно 90% мас. или менее по отношению к общей массе рецептуры, более предпочтительно 85% мас. или менее и наиболее предпочтительно 80% мас. или менее.

Соединения, олигомеры или форполимеры, имеющие силоксановую главную цепь и реакционно-способные остатки, способные к полимеризации, используемые в данном 45 изобретении, включают любое соединение, олигомер или форполимер, содержащие силоксановые звенья в главной цепи и содержащие реакционные группы, которые могут полимеризоваться в приемлемых реакционных условиях. Олигомер, как использовано здесь, означает несколько идентифицируемых химических звеньев, связанных вместе реакционно-способными остатками. Олигомер может считаться небольшим полимером, 50 имеющим только несколько звеньев, например димер, тример, тетрамер или пентамер. Мер используется для обозначения одного из основных идентифицируемых химических звеньев олигомера или полимера и часто является остатком соединения или соединений, из которых получается олигомер или полимер. Форполимер означает соединения,

имеющие несколько основных идентифицируемых химических звеньев, которые содержит полимер, т.е. несколько мер, которые также имеют реакционные группы, которые позволяют соединениям дополнительно взаимодействовать. На практике форполимер является смесью полимеров, имеющих различное число основных идентифицируемых химических звеньев полимера, и может содержать некоторое количество олигомеров. Термин "имеющий силоксановую главную цепь" означает здесь, что главная цепь соединений, олигомеров и/или полимеров содержит основные идентифицируемые химические звенья, имеющие атомы кремния и кислорода в главной цепи.

Предпочтительно основные идентифицируемые химические звенья силоксана соответствуют формуле



в которой R^{16} определен ранее.

Термин "реакционно-способные остатки, способные к полимеризации", означает любые остатки, которые взаимодействуют друг с другом или с другими реакционно-способными остатками с образованием олигомеров, форполимеров или полимеров. Примеры предпочтительных реакционно-способных остатков, способных к полимеризации, включают винильные остатки, гидролизующиеся остатки, гидроксильные остатки, гидриды, изоцианатные остатки, амины, или в случае циклических силоксанов им является реакционно-способное окончание, образованное при раскрытии кольца, и т.п. Более предпочтительные реакционно-способные остатки, способные к полимеризации, включают винильные остатки, гидролизующиеся остатки, гидроксильные остатки, гидриды и т.п.

Термин "гидролизующийся остаток" специально не ограничивается, и он выбирается из традиционных гидролизующихся групп. Отдельными примерами являются атом водорода, атом галогена, алкоксигруппа, ацилоксигруппа, кетоксиматная группа, аминогруппа, амидогруппа, ацидоамидогруппа, аминоксигруппа, меркаптогруппа и алкенилоксигруппа. Предпочтительными среди них являются атом водорода, алкоксигруппа и ацилоксигруппа, кетоксиматная группа, аминогруппа, амидогруппа, аминоксигруппа, меркаптогруппа и алкенилоксигруппа. Алкоксигруппа является более предпочтительной, причем метокси- или этоксигруппа является наиболее предпочтительной, в плане легкости в переработке благодаря их умеренной гидролизуемости. Одна-три гидроксильные группы или гидролизующиеся группы могут быть связаны с одним атомом кремния. Когда присутствуют две или более гидроксильных групп или гидролизующихся групп на реакционную группу кремния, они могут быть одинаковыми или различными.

Химия силоксановой полимеризации хорошо известна и используется в настоящем изобретении без значительной модификации, за исключением того, что может быть необходимо разделить реагенты и катализаторы в двухкомпонентных рецептурах для обеспечения стабильности при хранении. Химия силоксановой полимеризации раскрыта в основном во многих руководствах по теме, таких как K.J.Saunders, 2nd Ed., Chapman and Hall Publishers, London, (1988), Chapter 17 и S.J.Clarson, J.J.Fitzgerald, M.J.Owen and S.D.Smit, Editors, ACS Publishers, Washington, D.C. (2000), приведенных здесь в качестве ссылки.

Силоксансодержащая фаза может быть введена в рецептуру в форме мономеров, олигомеров, циклических олигомеров или полимеров, которые при смешении дополнительно взаимодействуют с нарастанием молекулярной массы.

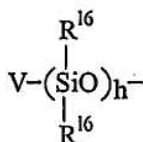
Один класс силоксановых полимеров, который используется при осуществлении данного изобретения, включает винилфункционализированные силоксаны, которые могут быть дополнительно полимеризованы по свободнорадикальному или присоединительному механизмам. Винилфункционализированные силоксаны содержат соединения, олигомеры и форполимеры, которые имеют силоксановые звенья в главной цепи и имеют

полимеризующиеся олефиновые остатки. Винилфункционализированные силоксаны могут содержать гидрокарбиленовые и/или фторкарбиленовые звенья в главной цепи.

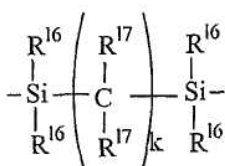
Гидрокарбилен означает двухвалентный остаток, содержащий углерод и водород.

Фторкарбилен представляет собой гидрокарбиленовый остаток с, по меньшей мере, одним из водородных атомов, замещенных атомами фтора, причем в некоторых вариантах все водородные атомы могут быть замещены атомами фтора. Предпочтительным гидрокарбиленовым остатком является алкилен. Предпочтительными фторкарбиленами являются частично или полностью фторзамещенные алкилены. Предпочтительные олефиновые остатки включают акрилат, метакрилат, винил, ацетилен и т.п.

Предпочтительно винилфункционализированные силоксаны содержат остатки, соответствующие формуле



в которой V представляет собой группу, имеющую олефиновую ненасыщенность, R^{16} определен ранее. h отдельно в каждом случае представляет собой целое число 5 или более, более предпочтительно целое число 10 или более и наиболее предпочтительно целое число 15 или более. h отдельно в каждом случае представляет собой целое число 50 или менее, более предпочтительно целое число 40 или менее и наиболее предпочтительно целое число 30 или менее. Винилфункционализированные силоксаны могут также содержать остатки в главной цепи, которые соответствуют формуле



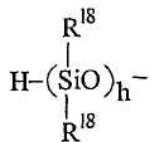
в которой R^{16} , R^{17} , h и k являются такими, как определено ранее.

Винилфункционализированные силоксаны могут также взаимодействовать с силоксансодержащим соединением, олигомером или полимером, имеющим водород (гидридфункционализированные силоксаны) или гидроксильный остаток, связанный с кремнием. Гидрид- или гидроксилфункционализированное соединение кремния может взаимодействовать с винилфункционализированным силоксаном в месте ненасыщенности по реакции гидросилилирования. Данная реакция описана в патентах США 4788254 (Kawakubo), столбец 12, строки 38-61, US 3971751, US 5223597, US 4923927, US 5409995 и US 5567833, относящиеся к делу части которых приводятся здесь в качестве ссылки.

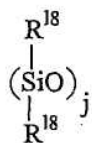
Винилфункционализированные полидиалкилсилоксаны могут быть также сополимеризованы с дифенилсилоксаном для дополнительного улучшения низкотемпературных свойств. Указанные материалы могут быть использованы при переработке либо посредством отверждения присоединением с использованием Pt-катализаторов, либо радикального сочетания с использованием пероксидных катализаторов при комнатной температуре. Фторзамещение улучшает стойкость к растворителю образованных композиций.

Гидридфункционализированные силоксаны также используются в объеме данного изобретения. Гидридфункционализированные силоксаны подвержены двум главным видам реакции. Первой является гидросилилирование, включающее взаимодействие с винилфункционализированным полимером, катализированным Pt-катализатором. Вторая реакция - дегидрогенизация - включает, например, реакцию сочетания между гидридфункционализированным силоксаном и гидроксифункционализированным силоксаном при сопряжении цепей и исключении водородного газа. Указанные реакции

обычно катализируются рядом металлосолевых катализаторов, известных специалистам в данной области техники, например оловоорганических соединений, таких как диацетат дибутилолова, бис(2-этилгексаноат)олово, октоат цинка или октоат железа. Как гидросилилированием, так и дегидрогенизацией сопряженных силоксановых цепей, и когда функциональность гидрид-, винил- и гидроксисодержащих остатков составляет 2 или более, можно получить расширенные или сшитые сетки с каучукоподобными свойствами при комнатной температуре. Предпочтительно гидридфункционализированные силоксаны содержат концевые остатки, соответствующие формуле

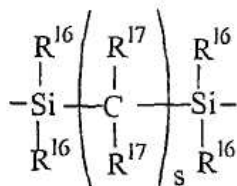


и остатки главной цепи, соответствующие формуле



в которой R^{18} отдельно в каждом случае представляет собой водород или алкил, алкенил, арил, алкарил или аралкил, имеющий до 20, предпочтительно до 8, углеродных атомов; h и j являются такими, как определено ранее.

Кроме того, гидриды могут содержать остатки в главной цепи, соответствующие формуле



в которой R^{16} и R^{17} являются такими, как определено ранее, и s отдельно в каждом случае представляет собой 1 или более, предпочтительно 3 или более, предпочтительно 10 или менее и наиболее предпочтительно 8 или менее.

Другим классом силоксансодержащих соединений, олигомеров или форполимеров, используемых в данном изобретении, являются силоксаны, имеющие концевые силанольные группы или гидролизующиеся группы, которые при воздействии влаги образуют силанольные группы. Концевые силанольные группы на силоксановых цепях обеспечивают взаимодействие катализированным соединениям, олигомерам или форполимерам путем конденсации. Указанные реакции протекают при комнатной температуре либо в однокомпонентной, либо в двухкомпонентной полимеризационной системе. Указанная реакция имеет место при комнатной температуре в присутствии катализаторов силанольной конденсации. Катализаторы силанольной конденсации хорошо известны в технике и включают следующее: сложные эфиры титановой кислоты, такие как тетрабутилтитанат, тетрапропилтитанат и т.д.; оловоорганические соединения; алюмоорганические соединения, такие как алюминий-трис-ацетилацетонат, алюминий-трис-этилацетонат, диизопропоксисилилэтилацетонат и т.д.; реакционные продукты, такие как соли висмута и органических карбоновых кислот, такие как висмут-трис-(2-этилгексоат), висмут-трис-(неодеканоат) и т.д.; хелатные соединения, такие как тетраацетилацетонат циркония, тетраацетилацетонат титана и т.д.; свинцовоорганические соединения, такие как октилат свинца; ванадийорганические соединения; аминные соединения, такие как бутиламин, октиламин, дибутиламин, моноэтаноламин, диэтаноламин, триэтаноламин, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, олеиламин,

циклогексиламин, бензиламин, диэтиламинопропиламин, ксилолдиамин, триэтилендиамин, гуанидин, дифенилгуанидин, 2,4,6-трис-(диметиламинометил)фенол, морфолин, N-метилморфолин, 2-этил-4-метилимидазол, 1,1-диазабицикло(5,4,0)ундецен-7 (DBU) и т.д., или их соли с карбоновой кислотой и т.д.; низкомолекулярные полиамидные смолы,

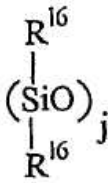
5 полученные из избыточных полиаминов и многоосновных кислот; продукты взаимодействия избыточных полиаминов и эпокси-соединений и т.д.

Предпочтительные оловоорганические катализаторы, используемые для реакции силанольной конденсации, хорошо известны в технике. Среди предпочтительных соединений, используемых для силанольной конденсации, находятся соли диалкилолова (IV) органических карбоновых кислот, такие как дибутилоловодиацетат, 10 диметилоловодилаурат, дибутилоловодилаурат, дибутилоловомалеат или диоктилоловодиацетат; оловокарбоксилаты, такие как оловооктилат или оловонафтенат; продукты взаимодействия диалкилоловооксидов и сложных эфиров фталевой кислоты или алкандионов; диалкилоловодиацетилацетонаты, такие как дибутилоловодиацетилацетонат 15 (также общеизвестный как дибутилоловоацетилацетонат); диалкилоловооксиды, такие как дибутилоловооксид; соли олова (II) органических карбоновых кислот, такие как олово(II)диацетат, олово(II)диоктаноат, олово(II)диэтилгексаноат или олово(II)дилаурат; диалкилолово(IV)дигалогениды, такие как диметилоловодихлорид; и соли двухвалентного олова карбоновых кислот, такие как олово(II)октоат, 20 олово(II)олеат, олово(II)ацетат или олово(II)лаурат. Однако указанные соединения специально не ограничиваются; могут использоваться любые катализаторы силанольной конденсации, которые используются обычно. Среди указанных катализаторов силанольной конденсации металлоорганические соединения или комбинации металлоорганических соединений и аминных соединений являются предпочтительными с точки зрения 25 отверждаемости. Указанные катализаторы силанольной конденсации могут использоваться отдельно или в комбинации 2 или более. Предпочтительными катализаторами являются диалкилоловодикарбоксилаты, диалкилоловооксиды, диалкилбис(ацетилацетонаты), продукты взаимодействия диалкилоловооксида и сложных эфиров фталевой кислоты или алкандиона, диалкилоловогалогениды и диалкилоловооксиды. Даже более 30 предпочтительными катализаторами являются дибутилоловодилаурат, диметилоловодилаурат, дибутилоловомалеат, дибутилоловодиацетат, оловооктилат, оловонафтенат, продукты взаимодействия дибутилоловооксида и сложных эфиров фталевой кислоты или пентандиона, дибутилоловодиацетилацетонат, дибутилоловооксид и диметилоловохлорид. Количество катализатора, используемого в рецептуре, является 35 таким количеством, которое облегчает отверждение клея без деструкции клея после отверждения. Количество катализатора в клеевой рецептуре составляет предпочтительно 0,01% мас. или более, более предпочтительно 0,1% мас. или более, наиболее предпочтительно 0,2% мас. или более и предпочтительно 5% мас. или менее, даже более предпочтительно 1,0% мас. или менее и наиболее предпочтительно 0,4% мас. или менее.

40 Циклосилоксаны или циклические силоксаны могут также использоваться при осуществлении настоящего изобретения. Циклосилоксаны являются соединениями, содержащими одну или более кольцевых структур, содержащих силоксановые звенья. Указанные материалы могут подвергаться полимеризации с раскрытием кольца в присутствии основных катализаторов и каталитических количеств воды. Используемые 45 циклические силоксаны являются хорошо известными, коммерчески доступными и рассматриваются в патентах США 6001928 (Harkness et al.), 6054548 (Currie et al.) и 6207781 (Halloran et al.), которые все приведены здесь в качестве ссылки.

Силоксановые звенья, использованные в циклосилоксанах, предпочтительно соответствуют формуле

50



Выполнение полимеризации циклических силоксанов с раскрытием кольца при осуществлении настоящего изобретения может принести пользу полимеризующимся композициям настоящего изобретения аналогично другим рассмотренным технологиям при составлении рецептуры таким образом, что компоненты композиции не являются вредными для функций конечного продукта. Катализаторы, используемые в полимеризации циклических силоксанов, являются хорошо известными в технике. Предпочтительно используются щелочные катализаторы, такие как фосфазены и щелочные силанолаты. Другие используемые катализаторы рассматриваются в патенте US 6001928, столбец 1, строки 17-23 и в патенте US 6207781, приведенных здесь в качестве ссылки. Катализаторы используются в количествах, которые хорошо известны специалистам в данной области техники.

Силанол или функционализированные силоксаны также используются в рецептуре влагоотверждающихся систем. Данная химия в настоящее время осуществляется отраслью герметиков и покрытий такими компаниями, как Dow Corning и General Electric. Указанная комнатнотемпературная химия может осуществляться многими путями, каждый из которых находит использование в объеме настоящего изобретения. Химия, использующая влагоотверждающиеся силоксаны, описывается патентами US 5948854 и US 6008284 и ссылками в них, описывающими использование титановых катализаторов для обеспечения отверждения влагой силанолфункционализированных силоксанов и алкоксифункционализированных силоксанов.

Силоксанфункционализированные полимеры могут в некоторых случаях сохраняться стабильными в рецептуре, которая начинает полимеризоваться, и сшиваются при контакте с атмосферной влагой. Многие коммерческие материалы имеют преимущество указанной способности силоксановой химии, что обеспечивает создание однокомпонентного продукта. Настоящее изобретение совместимо во многих случаях с технологией отверждения силоксанов влагой.

Некоторые технологии отверждения силоксанов влагой работают с реакцией атмосферной влаги и соединения с получением кислоты. Указанная способность некоторых материалов быть скрытым источником кислоты делает их перспективными в настоящем изобретении для создания однокомпонентного клея. В данном случае полимеризующаяся композиция будет состоять из стабильного триалкилборан-аминного комплекса с мономерной композицией, способной к свободнорадикальной полимеризации, и скрытого источника кислоты. Материалы с силоксановой функциональностью принадлежат к классу материалов, способных давать кислоту при воздействии атмосферной влаги. Примерами скрытого источника кислоты с силоксановой функциональностью являются этилтриацетоксисилоксан и метилтриацетоксисилан.

Полиакрилатные материалы могут варьировать свою температуру стеклования ($T_g = T_{ст}$) при варьировании мономерного состава в рецептуре. Однако, если $T_{ст}$ указанных материалов является ниже комнатной температуры, свойства клея могут значительно ухудшаться, т.к. полимер имеет тенденцию к ползучести или течению. Акрилаты с низкой $T_{ст}$ могут сшиваться, однако это может быть вредным для композиций настоящего изобретения, вызывая слишком быструю полимеризацию мономера. Присутствие полимеризующихся соединений с силоксановой функциональностью, таких как описанные выше, улучшает низкотемпературную эластичность и удлинение полимеризованной или частично полимеризованной композиции созданием фазы полимера с очень низкой $T_{ст}$ при обеспечении превосходной адгезии к подложкам с низкой поверхностной энергией.

Достаточное количество материалов с силоксановой функциональностью используется для улучшения физических свойств полимеризованной или частично полимеризованной композиции и для улучшения низкотемпературных свойств полимеризованной или частично полимеризованной композиции. Тст композиции может регулироваться регулированием

5 количества силоксанового полимера и плотности его сшивки. Количество силоксанового полимера присутствует для достижения температуры стеклования 0°C или ниже.

Предпочтительно полимерные композиции имеют прочность на сдвиг при соединении внахлест 100 фунт/кв.дюйм или более. Предпочтительно вся полимеризующаяся рецептура содержит 1% мас. или более силоксанового полимеризующегося соединения, более

10 предпочтительно 2% мас. или более и наиболее предпочтительно 3% мас. или более.

Предпочтительно полимеризующаяся рецептура содержит 90% мас. или менее, более предпочтительно 85% мас. или менее и наиболее предпочтительно 80% мас. или менее силоксанового полимеризующегося соединения.

Подходящим методом введения дополнительной функциональности в

15 полимеризующуюся композицию и улучшения физических свойств силоксановой функциональности является включение в рецептуру многофункциональных

силоксансодержащих сшивающих агентов. Многофункциональные силоксансодержащие сшивающие агенты содержат соединения, олигомеры и полимеры, которые содержат

20 силоксановые звенья и, по меньшей мере, две, предпочтительно 2-4, функциональные группы, которые взаимодействуют с функциональными группами присутствующих

реакционно-способных материалов с сшивкой присутствующего полимерного материала.

Предпочтительно имеются, по меньшей мере, две присутствующие различные функциональные группы, которые взаимодействуют с присутствующими различными

25 соединениями, олигомерами или полимерами с соединением различных образованных

полимерных материалов вместе. Предпочтительно одна взаимодействует с силоксановыми

основными материалами и одна взаимодействует с функциональными материалами,

содержащими ненасыщенные группы, которые не являются олефиновыми по природе,

присутствующими или образованными в реакции. Примерами таких материалов являются

(3-глицидилпропил)триметоксисилоксан, (акрилоксипропил)триметоксисилоксан и

30 (метакрилоксипропил)триметоксисилоксан,

(метакрилпропил)метилсилоксандиметилсилоксановый сополимер, полидиметилсилоксан с

метакрилоксипропиловым окончанием, (акрилоксипропил)метилсилоксан -

диметилсилоксановый сополимер и т.п. В одном варианте в рецептуру вводят оксиановое

35 кольцо, а также алкоксисилоксан, способный сшивать силанолфункциональные

силоксансодержащие полимеры. В других случаях вводят акриловую и метакриловую функциональность, способную сшивать силоксансодержащую фазу с акриловой фазой.

Другими примерами являются силоксаны с меркаптофункциональностью и силоксаны с

изоцианатной функциональностью. Все указанные материалы являются коммерчески

дступными от таких компаний, как Shin-Etsu Silicones, Witco, Dow Corning, Gelest и

40 другие. Могут также использоваться силоксансодержащие соединения, олигомеры и/или

форполимеры с винильными и гидролизующимися группами.

В некоторых случаях можно использовать сшивку фазы радикально полимеризованного

соединения с фазой, производной от силоксанового соединения. Это достигается при

использовании бифункционального мономера, далее называемого сшивающим агентом,

45 содержащего как функциональность олефиновой ненасыщенности, например акриловый

остаток, так и силиконовую функциональную полимеризующуюся функциональность.

Примеры материала данного типа включают (акрилоксипропил)триметоксисилоксан и

(метакрилоксипропил)триметоксисилоксан.

Аналогично силоксановая фаза может быть сшита с жесткой полимочевинной фазой,

50 полученной взаимодействием амина из алкилборан-аминного комплекса и изоцианата.

Такие сшивающие материалы включают 3-аминопропилтриэтоксисилоксан, 3-

аминопропилтриметоксисилоксан, 3-изоцианопропилтриметоксисилоксан, N-(2-аминоэтил)-

3-аминопропилтриметоксисилоксан. Такие соединения взаимодействуют в нормальных

условиях реакции с реакционно-способными компонентами отдельной фазы полимеризующейся композиции. Используемым количеством сшивающего агента является такое количество, которое дает желаемые свойства, т.е. достаточную прочность при сдвиге при склеивании внахлест при комнатной температуре, даже не вызывая снижения

5 прочности на изгиб соединения ниже требуемого значения. Предпочтительные количества сшивающего агента составляют 0% мас. или более по отношению к массе полимеризующейся рецептуры, более предпочтительно 1% мас. или более, наиболее предпочтительно 2% мас. или более. Предпочтительно используемое количество сшивающего агента составляют 20% мас. или менее по отношению к массе всей

10 полимеризующейся рецептуры, даже более предпочтительно 15% мас. или менее и наиболее предпочтительно 12% мас. или менее.

Предпочтительно силоксановые полимеризующиеся соединения полимеризуются со скоростью, подобной скорости полимеризации соединений, содержащих остатки, способные к свободнорадикальной полимеризации. Если реакция одного

15 полимеризующегося компонента является слишком медленной, композиция может застекловаться или желироваться раньше получения приемлемого превращения мономера или олигомера в полимер обеих фаз. Непрореагировавший компонент может действовать как пластификатор и снижать свойства, такие как адгезия, термические характеристики и т.п. Свойства конечной полимеризованной композиции могут быть улучшены последующим

20 нагреванием полимеризованной композиции с проведением до конца полимеризации. Это достигается нагреванием полимеризованной композиции при температуре выше ее температуры стеклования. В данном варианте предпочтительным является послеотверждение при ожидаемой температуре использования структуры, более предпочтительно на 5°C выше ожидаемой температуры использования композиции и

25 наиболее предпочтительно проводить термическое послеотверждение при температуре на 10°C выше ожидаемой температуры использования полимеризованной композиции.

В предпочтительном варианте реакция силоксановых функциональных материалов, содержащих эпокси-заместитель (заместители), осуществляется при введении катализатора, как описано в работе Saunders K.J., Organic Polymer Chemistry, 2nd

30 Edition, Chapter 17 (1988), приведенной здесь в качестве ссылки. Ряд катализаторов используется в осуществлении современной технологии в зависимости от используемой химии силиконов. Оловянные катализаторы часто используются для обеспечения реакций между силоксановыми функциональными материалами. Предпочтительные оловянные катализаторы включают дибутилоловодиоацетат и дибутилоловодиолаурат.

35 Тетраалкоксититановые катализаторы описаны в патенте США 5948854 (Buyl et al.) и в улучшении в патенте США 6008284 (Nylund et al.) для влаготверждаемых при комнатной температуре вулканизаторов. Различные кислотные катализаторы описаны в патенте США 4448927 (Falender et al.). Каждый из указанных патентов приведен здесь в качестве ссылки. Платиновые катализаторы также используются для полимеризации

40 винилфункционализированных силоксанов. Примеры предпочтительных платиновых катализаторов включают хлорплатиновую кислоту и платина (0)-1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилдисилоксановый комплекс. Предыдущие примеры используемых катализаторов приведены только для иллюстрации, и настоящее изобретение не ограничивается ими. Вообще, любой катализатор, который используется для полимеризации силоксановых

45 функциональных мономеров или олигомеров, является используемым в настоящем изобретении, если он не препятствует катализатору или полимеризующимся компонентам свободнорадикальной полимеризации настоящего изобретения.

Катализаторы используются в достаточных количествах для инициирования полимеризации силоксановых функциональных соединений, в частности они могут

50 использоваться в относительно небольших количествах. Предпочтительно количество используемого катализатора составляет 0,1% мас. всей рецептуры или более, более предпочтительно 0,25% мас. или более и наиболее предпочтительно 0,5% мас. или более. Предпочтительно количество используемого катализатора составляет 10% мас. всей

рецептуры или менее, более предпочтительно 8% мас. или менее и наиболее предпочтительно 6% мас. или менее.

Органоборан-аминные комплексы, используемые для полимеризации соединений, имеющих остатки, способные к свободнорадикальной полимеризации, требуют применения

5 комплексдиссоциирующего агента, который смещает амин от борана и инициирует свободнорадикальную полимеризацию. Смещение амина от алкилборана может иметь место с любым химическим веществом, для которого энергия обмена является предпочтительной, таким как минеральные кислоты, органические кислоты, кислоты

10 Льюиса, изоцианаты, хлорангидриды, сульфонилхлориды, альдегиды и т.п. Предпочтительными комплексдиссоциирующими агентами являются кислоты и изоцианаты. В тех вариантах, где требуется инициатор полимеризации с раскрытием кольца, и есть кислота Льюиса, комплексдиссоциирующий агент для органоборан-амин

15 комплексдиссоциирующего агента и инициатора полимеризации с раскрытием гетероциклического кольца, никакие дополнительные количества не требуются сверх количеств, необходимых для инициирования полимеризации. На выбор инициатора может влиять желаемое конечное использование полимеризующейся композиции. В частности, когда полимеризующаяся композиция является клеем, а материалом, с которым она

20 должна быть соединена, является полипропилен, предпочтительным классом инициаторов являются изоцианатные инициаторы, а когда подложкой является нейлон, предпочтительными инициаторами являются кислоты.

В одном варианте комплексдиссоциирующим агентом может быть силоксановое соединение, которое при воздействии влаги высвобождает кислоту, которая вызывает

25 диссоциацию органоборан-аминного комплекса. В данном варианте может использоваться любое силоксановое соединение, которое разлагается с высвобождением кислоты. Классы соединений, которые содержат силоксан и остаток, которые разлагаются с высвобождением кислоты, включают галогенсиланы, ангидриды кислот (карбоновые кислоты), ацетоксисилоксаны, алкилкремниевые кислоты, сложные эфиры карбоновых

30 кислот и силанолов, хлорангидриды и т.п. Предпочтительные соединения включают силанольные сложные эфиры карбоновых кислот, ангидриды кислот, хлорангидриды и ацетоксисиланы. Примерами силоксанового функционального скрытого источника кислоты являются этилтриацетоксисилоксан и метилтриацетоксисилоксан.

Свободнорадикальная полимеризация олефиновых ненасыщенных компонентов может

35 также иницироваться термически. Температура, при которой композиция нагревается с иницированием полимеризации, определяется энергией связи органоборан-аминного комплекса. Обычно температура, используемая для иницирования полимеризации при разложении комплекса, составляет 30°C или выше и предпочтительно 50°C или выше. Предпочтительно температура, при которой иницируется термически иницируемая

40 полимеризация, составляет 120°C или ниже и более предпочтительно 100°C или ниже. Может использоваться любой источник тепла, который нагревает композицию до желаемой температуры, при условии, что источник тепла не влияет отрицательно на компоненты композиции или на их функцию. Таким образом, композиция может контактировать с подложками либо до, либо после воздействия тепла на композицию. Если композицию

45 нагревают до контактирования с подложками, композиция должна контактировать с подложками до того, как композиция полимеризуется, в момент, когда композиция больше не способна адгезировать к подложкам. В термически иницированной реакции может быть необходимо регулировать содержание кислорода с тем, чтобы оно было адекватным созданию благоприятных условий для образования радикалов, но не слишком большим с

50 ингибированием полимеризации. Может быть необходимо регулировать уровни катализатора для взаимодействия других полимеризующихся частиц для обеспечения приблизительно равного реакционного времени для всех реакций полимеризации.

В одном варианте изобретения силоксановые полимеры могут быть полимеризованы с

использованием механизма отверждения влагой, по которому компонент системы является нереакционно-способным к силоксановым компонентам, но становится реакционно-способным при воздействии влаги. Источником такой влаги обычно является окружающая среда, но она может быть обеспечена из капсулированного источника. Различные подходы

5 используются для получения хороших свойств силоксанового полимера, и эти подходы могут быть использованы в пределах настоящего изобретения. Коммерчески указанные рецептуры могут быть отнесены к RTV-1 (комнатнотемпературная вулканизация) для однокомпонентных и RTV-2 для двухкомпонентных рецептур. Несколько известных подходов перечислены в работе Silicones Chemistry and Technology, изданной техническим

10 персоналом при Bayer AG, Th. Goldschmidt AG, Wacker-Chemie GmbH, and Haus der Technik V., CRC Press, Boca Raton (1991), pp. 45-60, приведенной здесь в качестве ссылки, и в US 6008284 (Nylund et al.), US 5948854 (Buyl et al.), US 6090904 (Korner et al.) и US 5705561 (Kozakiewicz et al.), приведенных здесь в качестве ссылки.

Двухкомпонентные полимеризующиеся композиции или клеевые композиции

15 изобретения являются уникально подходящими для использования с традиционным коммерчески доступным раздаточным оборудованием для двухкомпонентных композиций. Как только два компонента смешиваются, композиция должна быть использована быстро, т.к. используемая жизнеспособность (время схватывания) может быть короткой в зависимости от мономерной смеси, количества комплекса, количества катализатора

20 кислоты Льюиса и температуры, при которой должно осуществляться склеивание. Клеевую композицию наносят на одну или обе подложки, и затем подложки соединяют вместе, предпочтительно с сжатием для выжимания избытка композиции из клеевого шва. Вообще, склейки должны быть сделаны быстро после нанесения композиции, предпочтительно в течение 10 мин. Обычная толщина клеевого шва составляет от 0,005 дюйм (0,13 мм) до

25 0,03 дюйм (0,76 мм). Клеевой шов может быть толще, если требуется заполнение зазора, т.к. композиция изобретения может действовать как в качестве клея, так и в качестве заполнителя зазора. Процесс склеивания может быть легко осуществлен при комнатной температуре, и для улучшения степени склеивания желательно поддерживать температуру ниже 40°C, предпочтительно ниже 30°C и наиболее предпочтительно ниже 25°C.

30 Композиции могут дополнительно содержать ряд необязательных добавок. Одной особенно используемой добавкой является загуститель, такой как полиметилметакрилат с молекулярной массой от средней до высокой (10000-1000000), который может быть введен в количестве 10-60% мас. по отношению к общей массе композиции. Загустители могут использоваться для увеличения вязкости композиции для облегчения нанесения

35 композиции.

Другой особенно используемой добавкой является эластомерный материал. Материалы могут улучшать вязкость при разрушении композиций, выполненных с ними, что может быть благоприятным, например, при склеивании жестких материалов с высоким пределом текучести, таких как металлические подложки, которые механически не поглощают энергию

40 также легко, как другие материалы, такие как эластичные полимерные подложки. Такие добавки могут вводиться в количестве 5-35% мас. по отношению к общей массе композиции. Используемые эластомерные модификаторы включают хлорированные и хлорсульфированные полиэтилены, такие как HYPALON 30 (коммерчески доступный от фирмы E.I. DuPont de Nemours & Co., Уилмингтон, Делавар) и блок-сополимеры стирола и

45 сопряженных диенов (коммерчески доступные от фирмы Dexco Polymers под торговой маркой VECTOR и от фирмы Firestone под торговой маркой STEREON). Также используемыми и даже более предпочтительными являются привитые сополимеры, такие как частицы, которые содержат каучуковые или каучукоподобные сердцевинки или сетки, которые окружены относительно жесткими оболочками, причем указанные материалы

50 часто называются полимерами типа "ядро-оболочка". Наиболее предпочтительными являются привитые сополимеры акрилонитрил-бутадиен-стирол, доступные от фирмы Rohm and Haas. В дополнение к улучшению вязкости при разрушении композиции полимеры типа ядро - оболочка могут также придать неотвержденной композиции

улучшенные характеристики распределения и текучести. Эти улучшенные характеристики могут быть подтверждены сниженной тенденцией композиции оставлять нежелательную "жилку" при раздаче из аппликатора шприцевого типа или к стеканию или оползанию после нанесения на вертикальную поверхность. Использование более 20% добавки полимера

5 типа ядро-оболочка является желательным для достижения улучшенной стойкости к стеканию-оползанию. Обычно используемым количеством полимера, улучшающего ударную вязкость, является такое количество, которое придает желаемую ударную вязкость получаемым полимеру или клею.

Любые добавки, которые упрочняют силоксансодержащий компонент и не ингибируют

10 полимеризацию силоксана и свободнорадикальных компонентов, могут быть благоприятными для осуществления данного изобретения. Упрочняющие наполнители, хорошо известные специалистам в данной области техники, могут быть использованы в данном изобретении. Предпочтительные упрочняющие наполнители включают коллоидальный диоксид кремния или органически модифицированный диоксид кремния.

15 Многие виды обработанного коллоидального диоксида кремния являются доступными, и многие нашли применение в осуществлении изобретения. Поверхностно обработанный коллоидальный диоксид кремния является общеизвестной добавкой, как описано, например, в US 4344800 (Lutz et al.), US 4448927 (Falender et al.), US 4985477 (Collins et al.), а также в работе Wu et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 80 (2001), 2341-2346,

20 которые все приведены здесь в качестве ссылки. Могут использоваться другие добавки, общеизвестные специалистам в данной области техники, такие как рассмотренные в работе Wang et al., *J. Appl. Polym. Sci.* 69 (1998), 1557-1561, приведенной здесь в качестве ссылки. Такие виды коммерческого обработанного коллоидального диоксида кремния являются доступными от компаний, подобных Cabot Corporation. Используемые

25 количества упрочняющих наполнителей составляют более 0%. Более предпочтительные количества коллоидального диоксида кремния составляют более 2%, и наиболее предпочтительные количества составляют более 3%. Используемые количества коллоидального диоксида кремния или обработанного коллоидального диоксида кремния составляют менее 40% мас. Более используемые количества коллоидального диоксида

30 кремния в композициях составляют менее 30%, и наиболее используемые количества коллоидального диоксида кремния составляют менее 25% от массы композиции.

Небольшие количества ингибиторов, таких как дифениламины или затрудненные фенолы, могут использоваться, например, для предотвращения или снижения деструкции олефиновых мономеров в процессе хранения. Ингибиторы могут вводиться в количестве,

35 которое не снижает материально скорость полимеризации или конечные свойства клея или другой композиции, полученных с ними, обычно 10-10000 ч/млн (частей на миллион) по отношению к массе полимеризующихся мономеров. Для композиций, отверждающихся влагой, может использоваться включение соединений для удаления летучей влаги из композиции перед ее взаимодействием с активным компонентом.

40 Полимеризующиеся композиции согласно изобретению могут быть использованы в широком ряде способов, включая использование в качестве герметиков, покрытий, грунтовок, для модификации поверхности полимеров и в качестве литевых смол. Они также могут быть использованы в качестве матричных смол в сочетании с матами из стеклянных и металлических волокон, таких как в операциях литьевого прессования смол.

45 Они могут быть, кроме того, использованы в качестве герметиков и заливочных компаундов, таких как в изготовлении электрических компонентов, печатных плат и т.п. Вполне ожидаемо, они обеспечивают полимеризующиеся клеевые композиции, которые могут склеивать различные множества подложек, включая полимеры, древесину, керамики, бетон, стекло и загрунтованные металлы. Другим желательным родственным применением

50 является их использование в обеспечении адгезии лакокрасочных покрытий к подложкам с низкой поверхностной энергией, таким как полиэтилен, полипропилен, полиэтилентерефталат, полиамиды и политетрафторэтилен и их сополимеры. В данном варианте композиция наносится на поверхность подложки с модификацией поверхности

для улучшения адгезии конечного покрытия к поверхности подложки.

Композиции изобретения могут быть использованы в нанесении покрытий. В таких применениях композиция может дополнительно содержать носитель, такой как растворитель. Покрытие может дополнительно содержать добавки, хорошо известные специалистам в данной области техники для использования покрытий, такие как пигменты для окраски покрытия, ингибиторы и УФ-стабилизаторы. Композиции также могут наноситься в качестве порошковых покрытий и могут содержать добавки, хорошо известные специалистам в данной области техники для использования в порошковых покрытиях.

Композиции изобретения могут также использоваться для модификации поверхности полимерной формованной детали, экструдированной пленки или профилированного предмета. Композиции изобретения могут также использоваться для изменения функциональности полимерной частицы поверхностной прививкой полимерных цепей на немодифицированную полимерную подложку.

Полимеризующиеся композиции изобретения, в частности, используются для склеивания пластиков или полимерных подложек с низкой поверхностной энергией, которые исторически были очень трудными для склеивания без использования сложной технологии подготовки поверхности, загрунтовывания и т.д. Под подложками с низкой поверхностной энергией понимаются материалы, которые имеют поверхностную энергию 45 мДж/м² или менее, более предпочтительно 40 мДж/м² или менее, и наиболее предпочтительно 35 мДж/м² или менее. Включенными среди таких материалов являются полиэтилен, полипропилен, акрилонитрил-бутадиен-стирол, полиамиды, синдиотактический полистирол, олефинсодержащие блок-сополимеры и фторированные полимеры, такие как политетрафторэтилен (торговая марка тефлон), который имеет поверхностную энергию менее 20 мДж/м². (Термин "поверхностная энергия" другими часто используется синонимично с термином "критическое натяжение смачивания"). Другие полимеры отчасти с более высокой поверхностной энергией, которые могут успешно склеиваться композициями изобретения, включают поликарбонат, полиметилметакрилат и поливинилхлорид.

Полимеризующиеся композиции изобретения могут быть легко использованы в качестве двухкомпонентных клеев. Компоненты полимеризующихся композиций смешиваются, как это обычно делается при работе с такими материалами. Комплексдиссоциирующий агент органоборан-аминного комплекса обычно вводят с олефиновым полимеризующимся компонентом с тем, чтобы отделить его от органоборан-аминного комплекса, с созданием, таким образом, одного компонента двухкомпонентной композиции. Органоборан-аминный комплекс системы инициатора полимеризации обеспечивает второй компонент композиции и вводится в первый компонент незадолго перед тем, как желательно использовать композицию. Аналогично, катализатор силоксановой полимеризации хранится отдельно от, по меньшей мере, одного компонента силоксановых функциональных соединений, включенных полимеризацией. Подходящий катализатор силоксановой полимеризации может быть введен непосредственно в первый компонент или может быть предварительно растворен в подходящем носителе, таком как реакционный олефиновый мономер, т.е. метилметакрилат, или вязкий раствор MMA/ПММА.

Для двухкомпонентного клея, такого как двухкомпонентные клеи изобретения, для того чтобы наиболее легко использоваться в коммерческих и промышленных условиях, объемное соотношение, при котором смешиваются два компонента, должно быть подходящим целым числом. Это облегчает применение клея с традиционными коммерчески доступными раздаточными устройствами. Такие раздаточные устройства показаны в патентах США №№ 4538920 и 5082147 (приведенных здесь в качестве ссылки) и являются доступными от фирмы Conprotec, Inc. (Salem New Jersey) под торговой маркой MIXPAC. Обычно указанные раздаточные устройства используют пару трубчатых сосудов, расположенных последовательно с каждой трубкой, предназначенной для получения одного из двух компонентов клея. Два поршня, по одному для каждой трубки,

одновременно двигаются вперед (например, вручную или с помощью запускаемого вручную храпового механизма) с выгрузкой содержимого трубок в общую полую удлиненную смесительную камеру, которая может также содержать стационарную мешалку для облегчения смешения двух компонентов. Смешанный клей выдавливают из

5 смесительной камеры на подложку. Как только трубки опустошаются, они могут быть заменены свежими трубками и процесс нанесения продолжается.

Соотношение, при котором смешиваются два компонента клея, регулируется диаметром трубок. (Каждый поршень имеет размер, чтобы входить в трубку фиксированного диаметра, и поршни продвигаются в трубках с одинаковой скоростью). Одно раздаточное устройство

10 часто предназначено для использования с рядом различных двухкомпонентных клеев, и плунжеры имеют размер для подачи двухкомпонентного клея при подходящем соотношении смеси. Наиболее распространенными соотношениями смеси являются 1:1, 2:1, 4:1 и 10:1, но предпочтительно менее 10:1.

Предпочтительно смешанные двухкомпонентные композиции изобретения имеют

15 подходящую вязкость, обеспечивающую нанесение без капания. Предпочтительно вязкости двух отдельных компонентов должны быть одного порядка по значению. Предпочтительно смешанные композиции имеют вязкость 100 сП (0,1 Па.с) или более, более предпочтительно 1000 сП (1,0 Па.с) или более и наиболее предпочтительно 5000 сП (5,0 Па.с) или более. Предпочтительно клеевые композиции имеют вязкость 150000 сП (150

20 Па.с) или менее, более предпочтительно 100000 сП (100 Па.с) или менее и наиболее предпочтительно 50000 сП (50 Па.с) или менее.

В одном варианте предметом изобретения является способ склеивания двух подложек вместе, содержащий:

А) взаимодействие силоксана с гидрокси-окончанием с тетраалкоксисиликатом, диспергированным в акрилатной смоле, в присутствии катализатора силанольной

25 конденсации, как описано ранее, например оловоорганического или титанатного катализатора, в таких условиях, что получается силоксановый полимер, диспергированный в акрилатной смоле;

В) контактирование силоксансодержащего полимера, диспергированного в акрилатной

30 смоле, с органоборан-аминным комплексом;

С) контактирование композиции со стадии В с эффективным количеством соединения, которое вызывает диссоциацию комплекса;

Д) контактирование двух подложек с композицией согласно стадии С, расположенной между двумя подложками, и обеспечение отверждения клея.

Один вариант настоящего изобретения позволяет использовать клей как

35 однокомпонентную композицию. В данном случае используют одну трубку и наносят простым образом без какого-либо усложненного смешения перед нанесением. В данном случае будет наиболее полезно защитить компоненты однокомпонентного клея от введения какой-либо влаги перед его нанесением.

40 Отдельные варианты

Следующие примеры включены только для иллюстративных целей и не предназначены для ограничения объема формулы изобретения. Если не указано иное, все части и процентное содержание даются по массе.

Получение органоборан-аминного комплекса

45 50 см³ 1М раствора органоборана, например трибутилборана (ТВВ), в растворе простого эфира (Aldrich) загружают в взвешенную круглодонную колбу. Раствор продувают азотом. Взвешенное количество амина, например 3-аминопропилтриэтоксисилоксана (14,35 г, мольное отношение бора к амину 1:1,3), добавляют небольшими порциями к раствору органоборана, поддерживая температуру ниже 40°C с помощью внешней бани со льдом.

50 Амин добавляют так, чтобы получить мольное отношение органоборана к амину в интервале от 1:1 до 1:3. Раствор перемешивают в течение 30 мин и затем удаляют растворитель на роторном испарителе при температуре не ниже 40°C. Массу колбы и комплекса периодически сравнивают с теоретической массой, чтобы гарантировать, что

растворитель полностью удален. Комплекс испытывают на пирофорную реакционноспособность помещением капли на бумажную салфетку и наблюдением обугливания салфетки. Некоторые пирофорные комплексы могут быть получены менее пирофорными или непирофорными при введении дополнительного амина (снижении мольного соотношения органоборан:амин).

Получение клеевых композиций

Двухкомпонентные клеи получают, как описано ниже. Один компонент (отвердитель) включает органоборан-аминный комплекс, смешанный с невязкими реакционными силоксановыми функциональными компонентами, например каталитически реактивными силоксанами, без катализатора. В некоторых случаях органоборан-аминный комплекс и силоксансодержащие материалы разбавляют метилметакрилатом (ММА) и полиметилметакрилатом (ПММА) или другими наполнителями с тем, чтобы получить подходящий объем смешения или вязкость. Другой компонент (смола) содержит другие компоненты силоксановых функциональных компонентов для реакции с первым компонентом, акриловую смолу и необязательный комплексдиссоциирующий агент (органоборан-аминного комплекса), например акриловую кислоту или изоцианат, такой как изофорондиизоцианат. Акриловой кислотой является смесь метилметакрилата (ММА) и, необязательно, полиметилметакрилата (ПММА). ММА и ПММА перемешивают или вращают до утра для смешения ПММА в ММА. Катализатор (катализаторы) реакции силоксана, модификатор ударной вязкости и наполнители, такие как стеклянные шарики, могут быть добавлены к любой части, если они не ухудшают срок годности при хранении клеевых компонентов.

Клей может быть смешан в желаемом объемном соотношении в воздушной среде, в мешке или с помощью пистолета под давлением. Клей наносят испытываемыми полосами шириной 1 дюйм (25,4 мм) и толщиной 0,125 дюйм (3,2 мм) с нахлестом 0,5 дюйм (12,7 мм) с использованием полипропилена для низкой температуры или с использованием нейлона, синдиотактического полистирола (сПС)/нейлона или е-покрытой стали для высокой температуры и испытывают на прочность адгезии, как описано далее. Клеевые компоненты смешивают и наносят на одну или обе подложки. Толщина клея может регулироваться введением нескольких % мас. стеклянных шариков для получения желаемой толщины клеевого шва, например, в интервале 0,005-0,030 дюйм (0,13-0,76 мм), в диаметре. Образцы для испытаний соединяют парами с обеспечением перекрытия подложки площадью 0,25-1,0 кв.дюйм (80-645 мм²) в конфигурации испытания на сдвиг при склеивании внахлест. Склеенные образцы обычно отверждают в течение не менее 24 ч перед испытанием в установке для испытаний на разрывную прочность (Инстрон), оборудованную термошкафом для образцов. Образцы испытывают при скоростях ползуна 0,05 дюйм/мин (0,13 мм/мин) и 0,5 дюйм/мин (13,0 мм/мин) при комнатной температуре и высокой температуре (выше 100°C) соответственно. Записывают максимальную нагрузку (фунты) при разрушении и рассчитывают максимальное напряжение (фунт/кв.дюйм) делением указанной нагрузки на площадь нахлеста (кв. дюймы). Для высокотемпературного испытания испытываемую полосу уравнивают при желаемой температуре в термошкафу Инстрон-установки в течение, по меньшей мере, 5 мин перед началом испытания.

Следующие аббревиатуры использованы в следующих таблицах.

ММА обозначает метилметакрилат.

ПММА обозначает полиметилметакрилат.

АА обозначает акриловую кислоту.

PDMS обозначает полидиметилсилоксан.

PDMS-OH обозначает полидиметилсилоксан с гидрокси-окончанием.

PDMS-H обозначает сополимер 26% мас. полигидридометилсилоксан/PDMS с гидридным окончанием.

PdV обозначает дивинилполидиметилсилоксан с винильным окончанием.

TBB обозначает три-н-бутилборан.

MOPA обозначает 3-метоксипропиламин.
 IPDA обозначает изофорондиамин.
 DMAPA обозначает N,N-диметиламино-3-пропиламин.
 IPDI обозначает изофорондиизоцианат.

5 DBTDA обозначает дибутилловодиацетат.

MPTMS обозначает метакрилоксипропилтриметоксисилоксан.

TMOS обозначает тетраметилортосиликат.

3-IPTES обозначает 3-изоцианатопротилтриэтоксисилоксан.

3-APES обозначает 3-аминопропилтриэтоксисилоксан.

10 3-APMS обозначает 3-аминопропилтриметоксисилоксан.

2-ame-3-apes обозначает N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриэтоксисилоксан.

2-ame-3-arpmdes обозначает N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилметилдиэтоксисилоксан.

2-ame-3-aprms обозначает N-(2-аминоэтил)-3-аминопропилтриметоксисилоксан.

iPP обозначает изотактический полипропилен 6524, продукт фирмы Basell Inc.,

15 Уилмингтон, Делавар.

Nylon во всех случаях обозначает термостабилизированный стеклонаполненный нейлон 6 с 35% стекловолокна.

SPS-Nylon во всех случаях обозначает смесь 30% sPS (синдиотактический полистирол)/термостабилизированный стеклонаполненный нейлон 6 с 35% стекловолокна, продукт фирмы The Dow Chemical Company.

20 PET во всех случаях обозначает минералонаполненный ПЭТФ, продукт марки ЕКХ-215 фирмы Ticona Corporation.

Iceman обозначает 2-изоцианатоэтилметакрилат.

VS5500 обозначает полые стеклянные сферы, продукт фирмы 3M Corp., Миннеаполис,

25 Миннесота.

H-29 обозначает комплекс TBB и MOPA с мольным соотношением 1:1,3.

H-28 обозначает комплекс TBB и IPDA с мольным соотношением 1:1,1.

RMS обозначает (метилакрилоксипропил)метилсилоксандиметилсилоксановый сополимер, поставляемый фирмой Gel-Est Corporation.

30 "PDMS grafted PEG" обозначает привитой сополимер [поли(диметилсилоксанметил(3-гидроксипропил)силоксан)поли(этиленгликоль)].

"Amino propyl terminated PDMS grafted PEG" обозначает привитой сополимер поли(диметилсилоксанметил(3-гидроксипропил)силоксан)полиэтиленгликоль-3-аминопропиловый эфир.

35 APT-PDMS обозначает полидиметилсилоксан с бис-(3-аминопропил)-окончанием.

Знак ">" при использовании со значениями прочности на сдвиг при склеивании внахлест обозначает разрушение подложки при данном напряжении и до разрушения клея.

Примеры 1-6

Примеры 1-6 описывают характеристики катализаторов настоящего изобретения,

40 используемых для получения клеев. Эти триалкилборан-аминные катализаторы имеют термостабильность от хорошей до превосходной, обеспечивают функциональность для сшивки силанолфункциональных материалов и обеспечивают превосходную адгезию к полимерным подложкам с низкой поверхностной энергией. Во всех случаях катализатор вводят в количестве 4% мас. от общей массы клея в рецептуру, состоящую из акриловой

45 смолы и 4% мас. акриловой кислоты. Температура "разъединения", представленная в таблице 1, является температурой, при которой органоборан-аминный комплекс термически разлагается и смола (ММА и ПММА) начинает полимеризоваться.

Полимеризация наблюдается как увеличение вязкости смеси, которая непрерывно контролируется вискозиметром в процессе линейного возрастания температуры (примерно

50 1°C/мин). Во всех примерах комплексы не показывают пирофорность.

Силоксанфункциональные амины, кроме того, обеспечивают функциональность аминов, не наблюдаемую в ином случае. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1

Пример	Боран	Амин	Мольное соотношение боран: амин	Температура разъединения (°C)	Прочность на сдвиг нахлеста (на полипропилене) при комнатной температуре, фунт/кв.дюйм (кПа)
1	TBB	3-APES	1:1,1	38	>444(3061)
2	TBB	3-APMS		52	>900(6205)
3	TBB	2-ame-3-apms		85	>655(4516)
4	TBB	2-ame-3 apmdes		75	>604(4164)
5	TBB	Amino propyl terminated PDMS grafted PEG	1:1,3	42	>279(1924)
6	TBB	APT-PDMS	1:1,3	42	>920(6343)

Примеры 7-16

Примеры 7-16 показывают, что клеи настоящего изобретения, рецептура которых содержит катализаторы настоящего изобретения, могут обеспечить превосходную адгезию к подложкам с низкой поверхностной энергией. Во всех случаях подложкой является ПЭТФ, и рецептура клея содержит 50% PDMS-ОН с молекулярной массой (ММ) 44000, 5% (метакрилоксипропил)триметоксисилоксана, 1% DBTDA, 3% Cabosil 610, остальное до 100% - метилметакрилатный мономер. Катализатором является трибутилборан (ТБВ), образующий комплекс 1,1 или 1,5 моль указанного амина на моль ТБВ. Клей содержит 4% комплекса катализатора. Результаты обобщены в таблице 2. Испытание на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят при комнатной температуре (RT) 25°C. Во всех случаях разрушение является когезионным разрушением клея, что означает, что обе поверхности подложек имеют покрытие клея после разрушения.

Таблица 2					
Пример	Амин	Инициатор	Моли амина/моль ТБВ	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)	
7	МОНА	IPDI	1,1	390(2688)	
8	IPDA	IPDI	1,1	498(3434)	
9	3-APES	3-IPTES	1,1	334(2303)	
10	3-APES	3-IPTES	1,5	303(2089)	
11	3-APES	IPDI	1,1	417(2875)	
12	3-APES	IPDI	1,5	420(2896)	
13	2-ame-3-apms	IPDI	1,1	435(2999)	
14	2-ame-3-apms	IPDI	1,5	530(3654)	
15	2-ame-3apmdes	IPDI	1,1	508(3503)	
16	2-ame-3apmdes	IPDI	1,5	561(3867)	

Данные таблицы 2 показывают, что катализаторы и инициаторы настоящего изобретения способны обеспечить превосходную адгезию к подложкам с низкой поверхностной энергией при использовании клеев настоящего изобретения. Данные также показывают, что катализаторы являются эффективными в ряду иницирующих стехиометрических соотношений. Примеры 9 и 10 показывают, что указанные катализаторы могут быть иницированы изоцианатфункционализированными силоксанами, которые аналогично обеспечивают силоксановую функциональность для взаимодействия с силанолами и обеспечивают адгезию к полимерным подложкам с очень низкой поверхностной энергией.

Примеры 17-21 и сравнительный пример А

Примеры 17-21 относительно сравнительного примера А показывают влияние небольших количеств силоксанового полимера на улучшение ударной вязкости хрупких акриловых рецептур для склеивания iPP-подложек с низкой поверхностной энергией. Во всех экспериментах силоксановым полимером является продукт взаимодействия в массовом соотношении 4:1 PDMS-ОН с эквивалентным весом 250 и TMOS, катализированного 0,1% DBTDA по отношению к общей массе клея. Свободнорадикальную полимеризацию катализируют введением Н-29, иницированного с помощью ICEMAN. В сравнительном примере А используют идентичную систему, но без PDMS/TMOS компонента. Хрупкую/пластичную природу образцов определяют в соответствии с ASTM D746. Результаты обобщены в таблице 3.

Таблица 3

Пример	Процент PDMS	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)	Разрушение	Смещение шва, дюйм (мм)	Хрупкий/пластичный
Сравнительный пример А	(0)	>517 (3565)	подложка	0,03 (7,6)	хрупкий
17	1	>728 (5012)	подложка	0,25 (6,4)	пластичный
18	2	>457(3151)	подложка	0,09 (2,3)	пластичный
19	5	>824(5681)	подложка	0,31 (7,6)	пластичный
20	10	>422 (2910)	подложка	0,08 (2,0)	пластичный
21	15	70 (483)	клей	0,02 (0,5)	пластичный

Примеры 17-21 и сравнительный пример А показывают, что введение силоксанового функционального полимера в акриловую смолу может значительно улучшить ударную вязкость при комнатной температуре клея, нанесенного на подложки с очень низкой поверхностной энергией. Указанные примеры также показывают, что клей может иметь в своей рецептуре силоксановый полимер, предварительно прореагировавший с клеем перед нанесением. Смещение шва означает текучесть на расстоянии от клеевого шва до разрушения. Хрупкий означает, что клей повреждается и разрушается при установленном напряжении и удлинении. Пластичность представляет удлинение после текучести при одноосном растяжении. На пластичное разрушение указывает измеряемая необратимая деформация клея до разрушения и разрушение клеевого шва когезионно с многочисленными возникшими участками. Определение вязкого/пластичного разрушения делается по исследованию разрушенного клеевого шва. Смотри Properties of Polymers, chapter 10, by D.W. van Kreulen, Elsevier Publishing, 1972.

Примеры 22-27

Примеры 22-27 показывают влияние силиконового функционального сшивающего агента на измеренную адгезию клеев. Все подложки являются ПЭТФ. Все указанные фракционные количества являются массовыми фракциями по отношению к общей массе клея. Рецептуры всех клеев содержат 50% PDMS-OH с ММ (среднечисленной) 44000, 1% DBTDA, 4% Н-29, 4% IPDI и 3% Cabosil 530. Остаток до 100% составляет акриловая смола, замену которой составляет сшивающий агент. Сшивающим агентом в каждом случае является (акрилоксипропил)триметоксисилоксан, который способен сшивать силоксановую и акриловую фазы вместе. Испытание на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят на образцах каждого примера в соответствии с методикой, описанной ранее, при температуре 25°C. Результаты обобщены в таблице 4.

Таблица 4			
Пример	Процент сшивающего агента	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)	Вид разрушения
22	0	0	клей
23	2	255(1758)	когезионное разрушение клея
24	4	345(2379)	когезионное разрушение клея
25	7	335(2310)	когезионное разрушение клея
26	10	277(1910)	когезионное разрушение клея
27	15	220(1517)	когезионное разрушение клея

Данные таблицы 4 показывают, что сшивающий агент является полезным компонентом указанных рецептур, что предпочтительная концентрация сшивающего агента составляет от 2 до 10% от общей массы клея и что рецептуры данного изобретения способны достигать превосходной адгезии к указанной подложке с низкой поверхностной энергией.

Примеры 28-32

Рецептуры примеров 28-32 содержат 5% (акрилоксипропил)триметоксисилоксана, 1% DBTDA, 4% Н-29, 4% IPDI, 3% Cabosil 610 и остальное до 100% - акриловая смола, замена которой делается для включения указанного количества PDMS-OH с ММ 44000. Во всех случаях разрушением является когезионное разрушение клея. Испытания на прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят с использованием ПЭТФ и iPP подложек при температуре 25°C. Результаты обобщены в таблице 5.

Таблица 5			
Пример	Процент PDMS	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест ПЭТФ, фунт/кв.дюйм (кПа)	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест iPP, фунт/кв.дюйм (кПа)

28	40	460(3172)	247(1703)
29	50	450(3103)	258(1779)
30	55	395(2723)	141(972)
31	60	186(1282)	
32	70	155(1069)	

5

Данные таблицы 5 показывают, что очень хорошая адгезия может быть получена, когда главной фазой клея является силиоксан, и что адгезия может быть получена на подложках с очень низкой поверхностной энергией.

Примеры 33-42

10

Альтернативным методом сшивания фаз является химическое соединение концов одной фазы с другой фазой. Такие блок-сополимеры тогда химически диспергируются как функция кинетики фазового разделения и молекулярной массы блоков. Материалы, такие как (метакрилоксипропил)метилсиликсандиметилсиликсановый сополимер, являются примером материала, способного к образованию фазовой отдельной структуры, дисперсия которой зависит от молекулярной длины блоков. Во всех случаях композиции содержат PDMS-OH с MM 44000, указанный акрилатфункционализированный силиоксан либо с вязкостью 1000-2000 сСт (0,001-0,002 м²/с) (RMS-33), либо с вязкостью 2000-3000 сСт (0,002-0,003 м²/с) (RMS-83), (метакрилоксипропил)триметоксисилоксан (MPTMS) используют в качестве сшивающего агента, и поверхностнообработанный коллоидальный диоксид кремния Cabosil 610 используют в качестве структурного наполнителя. Во всех случаях свободнорадикальную полимеризацию катализируют введением комплекса TBB: MOPA с мольным соотношением 1:1,05 (2% в клею) и иницируют введением 2% IPDI по отношению к общей массе клея. Во всех случаях силиксановую полимеризацию катализируют введением 2% DBTDA по отношению к общей массе клея. Оставшуюся часть рецептуры до 100% составляет метакрилат. Испытание на сдвиг клеевого соединения внахлест на указанной подложке проводят в соответствии с методикой, описанной ранее, при температуре 25°C. Результаты обобщены в таблице 6.

25

Таблица 6							
Пример	Подложка	Процент PDMS-OH	Процент MPTMS	RMS	Процент RMS	Процент Cabosil	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)
33	ПЭТФ	50	5	83	10	3	192(1324)
34	ПЭТФ	50	2,5	83	5	3	218(1503)
35	ПЭТФ	40	5	83	10	3	386(2661)
36	iPP	40	5	83	10	3	185(1276)
37	ПЭТФ	40	7,5	83	10	3	409(2820)
38	iPP	40	7,5	83	10	3	191(1317)
39	ПЭТФ	30	5	83	10	6	381(2627)
40	iPP	30	5	83	10	6	336(2317)
41	ПЭТФ	40	5	33	10	3	363(2503)
42	iPP	40	5	33	10	3	227(1565)

30

35

Данные таблицы 6 показывают, что введение акрилатфункционализированного PDMS в полимеризующиеся композиции настоящего изобретения может дать превосходные клеи для полимерных подложек с очень низкой поверхностной энергией. Все разрушения были когезионным разрушением клея.

Пример 43 и сравнительные примеры B-D

45

В примере 43 сравнивают рецептуру настоящего изобретения с тремя коммерческими силиконовыми клеями RTV-1 фирмы The Dow Corning Corporation. Клей RTV-1 настоящего изобретения состоит из компонентов в следующих массовых количествах: 2 г PDMS-OH с молекулярной массой 44000, 3 г акриловой смолы, 0,28 г этилтриацетоксисилоксана, 0,1 г DBTDA и 0,5 г Cabosil 530.

50

Указанные компоненты наносят как однокомпонентные клеи на подложки. Сравнительные материалы наносят из только что открытых туб. Во всех случаях подложкой является ПЭТФ. Испытание на сдвиг клеевого соединения внахлест на указанной подложке проводят в соответствии с методикой, описанной ранее, при температуре 25°C.

Результаты обобщены в таблице 7.

Таблица 7			
Пример	Клей	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)	Вид разрушения
43		227(1565)	са
Сравнительный В	DC-738	10(69)	а
Сравнительный С	DC-739	55(379)	а
Сравнительный D	DC-832	131(903)	са

Данные таблицы 7 показывают, что RTV-1 клеи настоящего изобретения могут обеспечить адгезию к подложкам с низкой поверхностной энергией, что не достигается традиционными силиконовыми клеями на тех же подложках. DC-738, DC-739 и DC-832 представляют собой однокомпонентные RTV силиконовые клеи, поставляемые фирмой Dow Corning Corporation, Мидлэнд, Мичиган; "са" означает когезионное разрушение клея; "а" означает, что клей отслаивается от подложки без видимого перехода клея на подложку.

Примеры 44-46

Примеры 44-46 осуществляют для получения доказательства, что химия свободнорадикальной и силиконовой полимеризации может быть одинаково и эффективно осуществлена при использовании химии отверждения влагой с обеспечением превосходной адгезии при комнатной температуре к подложкам с низкой поверхностной энергией. RTV-1 эксперименты используют преимущество гидролиза этилтриацетоксисилоксана с обеспечением инициирования свободнорадикальной полимеризации и олово- или алкоксититановых катализаторов с инициированием отверждения влагой алкилоксисилоксанов и гидроксисилоксанов. Клеи экспериментов получают с 5,4 г акриловой смолы, 3 г PDMS-OH с MM 44000, 0,7 г этилтриацетоксисилоксана, 0,3 г титанового (II) катализатора или титана (IV) и 0,4 г Н-29. Клеевую композицию смешивают в стеклянном сосуде и наносят в виде однокомпонентного клея. Во всех случаях подложкой является ПЭТФ. Испытания на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят при 25°C. Результаты обобщены в таблице 8. Все разрушения являются когезионным разрушением клея.

Таблица 8		
Пример	Катализатор	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)
44	DBTDA	270(1862)
45	титан(IV)пропилат	482(3323)
46	титан(IV)изопропилат	638(4399)

Данные таблицы 8 показывают, что RTV-1 отверждаемые влагой клеи настоящего изобретения, использующие альтернативные катализаторы, способны обеспечить превосходную адгезию к подложкам с низкой поверхностной энергией.

Примеры 47-51

В примерах 47-51 рецептура клея содержит смесь 8,8 г акриловой смолы, 0,8 г этилтриацетоксисилоксана и 0,4 г Н-29. Для улучшения срока годности при хранении добавляют небольшие и различные количества кетиминопропилтриэтоксисилоксана. Клеевую композицию смешивают в стеклянном сосуде и наносят в качестве однокомпонентного клея. Испытания на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят при 25°C. Результаты обобщены в таблице 9.

Таблица 9				
Пример	Содержание кетимина (% мас.)	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест ПЭТФ, фунт/кв.дюйм (кПа)	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест нейлона, фунт/кв. дюйм (кПа)	Срок годности при хранении (дни)
47	0	656(4523)	265(1827)	<2 дней
48	0,5	706(4868)		> 7 дней
49	1,0	796(5488)	232(1600)	> 7 дней
50	2,0	683(4709)		> 7 дней
51	4,0	547 (3771)		> 7 дней

Примеры 47-51 показывают способность получить однокомпонентный клей, использующий RTV-1 технологию, с превосходным сроком годности при хранении, который обеспечивает превосходную адгезию к подложкам с низкой поверхностной энергией.

Данные в таблице 9 показывают, что однокомпонентный клей может обеспечить адгезию при комнатной температуре к подложкам с низкой поверхностной энергией без предварительной обработки и при сохранении превосходного срока годности при хранении. Другие добавки, такие как третичные амины, могут аналогично увеличивать срок годности при хранении. Срок годности при хранении означает здесь, что рецептурированный клей сохраняет работоспособность и имеет адгезию к подложке после нахождения в нетронутom состоянии при комнатной температуре в не содержащем влагу контейнере. Плохой срок годности при хранении означает потерю клеем работоспособности и способности адгезировать к подложке. Работоспособность означает, что клей может быть нанесен на поверхность подложки обычным способом.

Примеры 52-56

Примеры 52-56 показывают, что постепенное введение поверхностнообработанного коллоидального диоксида кремния имеет положительный эффект до предела на определяемую адгезию настоящего изобретения на подложке с низкой поверхностной энергией. Рецептaра всех клеев содержит 50% PDMS-OH с MM 44000, 5% (акрилоксипропил)триметоксисилоксана, 1% DBTDA, 4% H-29, 2% IPDI и метилметакрилат. В примерах вводят коллоидальный диоксид кремния Cabosil 530 с различными уровнями содержания, как подробно указано в таблице 10, и указанные добавления выполняют взамен метилметакрилата. Испытания на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят при 25°C. Результаты обобщены в таблице 10. Во всех случаях подложкой является ПЭТФ, и разрушением является когезионное разрушение клея.

Таблица 10		
Пример	Процент коллоидального диоксида кремния	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)
52	0	268(1848)
53	3	331(2282)
54	6	404(2785)
55	9	475 (3275)
56	12	400(2757)

Примеры 57-75

В примерах 57-75 показана способность клеев настоящего изобретения к получению превосходной адгезии к подложкам с низкой поверхностной энергией с использованием механизма винильной полимеризации (присоединения). Клей состоит из поли(диметилсилоксанметилгидросилоксанового) сополимера с Mn2600, гидридное окончание которого составляет 26% мас. метилгидросилоксана, и полидиметилсилоксана с дивинильным окончанием с вязкостью 1000 сП (сантипуаз) (1 Па.с). Силоксановую полимеризацию катализируют с использованием 0,1 моль Pt(0), образующей комплекс с 1,3-дивинил-1,1,3,3-тетраметилсилоксаном. Свободнорадикальную полимеризацию проводят с использованием комплекса трибутилборана с изофорондиамином в эквивалентном соотношении 1:1,1 (H-28), которая инициируется взаимодействием боран-аминного катализатора с изофорондиизоцианатом. Во многих случаях в рецептaру вводят дополнительное количество амина и изоцианата для улучшения физических свойств клея. В качестве наполнителей в рецептaры вводят стеклянные шарики VS5500 и коллоидальный диоксид кремния Cabosil 530. В каждом случае метилметакрилат используют в качестве мономера для свободнорадикальной полимеризации. Все массы даются в граммах. Компонент 1 содержит стеклянные шарики VS5500; 8 частей H-28, за исключением примера 70, в котором присутствует 6 частей; PdV; IPDA и PDMSH. В примере 75 также используют 2 части коллоидального диоксида кремния Cabosil 530. Компонент 2 клеевых композиций содержит 11 частей коллоидального диоксида кремния Cabosil 530, за исключением примера 73, в котором содержится 10 частей; IPDI; Pt(0)-комплекс; метилметакрилат. Рецептaры предназначаются для обеспечения приблизительно волюметрического соотношения 1:1. Испытания на сдвиг клеевого соединения внахлест проводят при комнатной температуре на iPP и ПЭТФ подложках. В таблице 11 показаны количества компонентов, которые варьируются в примерах, и результаты.

Таблица 11

Компонент	1	1	1	1	2	2	2		
Пример	VS 5500	PdV	PDM SH	IPDA	IPDI	Pt(0)-катализатор	метилметакрилат	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест iPP, фунт/кв.дюйм (кПа)	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест ПЭТФ, фунт/кв.дюйм (кПа)
57	15	44	4	2	6	1	82	59(407)	461(3178)
58	20	34	3	0	3	1	82	198(1365)	408(2813)
59	10	56	5	2	6	1	82	172(1186)	477(3289)
60	10	56	5	2	6	0,5	82,5	180(1241)	173(1193)
61	10	56	5	2	6	1,5	81,5	114(786)	477(3286)
62	10	56	5	2	6	2	81	202(1393)	511(3523)
63	10	54	5	4	8,5	1	79,5	339(2337)	197(1358)
64	12	52	3	2	6	1	82	117(806)	479(3303)
65	8	60	6	2	6	1	82	243(1675)	646(4454)
66	15	39	5	7	13	2	74	178(1227)	436(3006)
67	10	53	4,5	6	13	2	74	401(2765)	577(3978)
68	15	41	4,8	7	15	3	71	267(1841)	480(309)
69	15	41	5	5,4	10	2	77	301(2075)	480(3309)
71	10	54	3	6	13	2	74	244(1682)	373(2572)
72	10	55	2	6	13	2	74	175(1206)	269(1854)
73	8	60	6	2	7	1	62	199(1372)	571(3936)
74	8	58	4	6	13	2	74	200(1379)	415(2861)
75	6	61	4	6	13	2	74	216(1489)	363(2503)

Данные таблицы 11 показывают, что клеи настоящего изобретения обеспечивают превосходную адгезию к подложкам с очень низкой поверхностной энергией при комнатной температуре без предварительной обработки поверхности.

Примеры 76-78 и сравнительный пример E

Примеры 76-78 и сравнительный пример E осуществляют для показа того, что клеи настоящего изобретения обеспечивают низкотемпературные характеристики, которые не достигаются другими клеями. Эластичные клеи настоящего изобретения отличаются тем, что имеют очень низкие температуры перехода пластичность-хрупкость, и тем, что обеспечивают эластичную адгезию, невозможную при использовании других клеевых композиций. Рецептуры всех примеров в таблице 12 содержат PDMS-OH с ММ 44000, (акрилоксипропил)триметилсилоксан, 1% DBTDA, 3% Cabosil, 4% H-29, 2% IPDI по отношению к общей массе клея, остальное до 100% - метилметакрилат. Сравнительная рецептура акриловой смолы состоит из 15% мас. сополимера ПММА и бутилакрилата с ММ 75000 (содержание бутила 5%), 35% бутилакрилата и 50% 2-этилгексилметакрилата. Клеи имеют в рецептуре вышеуказанную смолу и катализируются с помощью 4% H-29 и иницируются с помощью 2% IPDI. Испытания на сдвиг клеевого соединения внахлест клеев проводят на ПЭТФ подложках при комнатной температуре. Результаты обобщены в таблице 12. Все примеры показывают когезионное разрушение клея на подложках с низкой поверхностной энергией.

Таблица 12				
Пример	Процент PDMS-OH	Процент (акрилоксипропил)три-метоксисилоксана	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)	Температура перехода пластичность-хрупкость (°C)
76	50	5	373(2572)	-48
77	60	5	234(1613)	-48
78	70	5	155(1068)	-50
Сравнительный пример E	0	0	5(34)	<-50 широко

Примеры 79-90 и сравнительные примеры F и G

Рецептуры настоящего изобретения очень хорошо работают на всех испытанных подложках с низкой поверхностной энергией с минимальной чувствительностью к идентичности подложек. Обеспечивая превосходную эластичность при очень низких температурах, клеи настоящего изобретения так же хорошо работают при высокой температуре в соответствии с их сшитой химической структурой. Примеры 80-91 показывают пригодность изобретения в обеспечении широких возможностей применения.

Приведенные в таблице 13 рецептуры содержат указанный % мас. PDMS-OH с MM 44000. Во всех случаях свободнорадикальную полимеризацию инициируют с помощью 2% IPDI от общей массы клея и 4% H-29, остальное до 100% составляет метилметакрилат. Все образцы сшивают введением 5% ацилоксипропилтриметоксисилоксана. Рецептуры также содержат 3% коллоидального диоксида кремния Cabosil TS-610 и 2% DBTDA по отношению к общей массе клея. Клеи инициируют с использованием 4% H-29. Во всех случаях клеевые швы составляют 0,005 дюйм (0,127 мм) с использованием стеклянных шариков для обеспечения однородности зазора. Сравнительные образцы представляют собой коммерческий силиконовый клей марки DC-832 фирмы Dow Corning. Испытания на сдвиг соединения внахлест клеев проводят на указанных подложках при комнатной температуре. Результаты обобщены в таблице 13. Все разрушения являются когезионным разрушением клея, за исключением сравнительных образцов, где разрушается клей.

Таблица 13					
Пример	Содержание PDMS-OH	Процент диоксида кремния	Температура, °С	Подложка	Прочность на сдвиг клеевого соединения внахлест, фунт/кв.дюйм (кПа)
79	40	3	25	iPP	380(2620)
80	40	3	25	ПЭТФ	559(3854)
81	40	3	25	наилон	340(2344)
82	45	3	25	iPP	342(2358)
83	45	3	25	ПЭТФ	527(3634)
84	45	3	25	наилон	415(2861)
85	50	3	25	iPP	371(2558)
86	50	3	25	ПЭТФ	397(2737)
87	50	3	25	наилон	309(2130)
88	60	6	90	ПЭТФ	268(1848)
89	60	6	90	е-покрытая сталь	262(1806)
90	60	6	150	ПЭТФ	190(1310)
Сравнительный пример F			90	ПЭТФ	60 (413)
Сравнительный пример G			150	ПЭТФ	59 (406)

Пример 91

Пример 91 показывает способность настоящего изобретения вводить дополнительную функциональность при сополимеризации термоотверждающейся незначительной фазы. Незначительную эпокси-фазу вводят в PDMS- и акриловую фазы. Рецепт клея содержит 30% PDMS-OH с MM 44000, 16% DER 331, 3% SnCl₄ (эпокси-катализатор), 3% Cabosil TS-530, 3% IPDI, 4% H-29, 31% метилметакрилата, 3% глицидилметакрилата, 3% (3-глицидоксипропил)триметоксисилоксана и 2% DBTDA.

С использованием рецептуры ПЭТФ подложки склеивают внахлест для испытаний на сдвиг и обеспечивают отверждение при комнатной температуре в течение 48 ч. Образец испытывают и получают прочность на сдвиг соединения внахлест 362 фунт/кв.дюйм (2496 кПа) с когезионным разрушением клея. Данный результат показывает, что можно вводить эпоксидную фазу в сочетании с акриловой, PDMS- и полимочевинной фазами, рассмотренными в предыдущих примерах.

Формула изобретения

1. Полимеризующаяся композиция для применения в клеях, герметиках и покрытиях, содержащая:

- а) органоборан-аминный комплекс;
- б) один или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией;
- в) одно или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционные остатки, способные к полимеризации; и
- д) катализатор полимеризации одного или более соединений, олигомеров или

форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционные остатки, способные к полимеризации.

2. Полимеризующаяся композиция по п.1, дополнительно содержащая катализатор полимеризации одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих
5 силоксановую главную цепь и реакционные остатки, способные к полимеризации, в которой соединение, которое вызывает диссоциацию комплекса, хранят отдельно от комплекса, и катализатор полимеризации одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь, хранят отдельно от одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь, до тех пор, пока не
10 потребуется инициирование полимеризации.

3. Композиция по п.1 или 2, в которой композиция дополнительно содержит соединение, которое взаимодействует как с b) одним или более мономерами, олигомерами или полимерами, имеющими олефиновую ненасыщенность, так и с c) одним или более соединениями, олигомерами или форполимерами, имеющими силоксановую главную цепь.

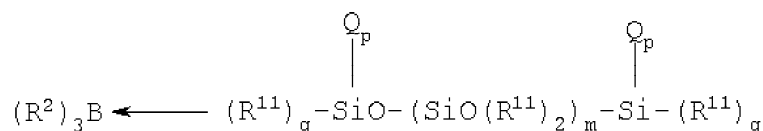
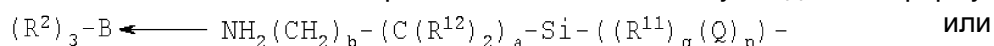
4. Композиция по п.1 или 2, в которой один или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь, дополнительно содержат
15 реакционные остатки, способные к силанольной конденсации, реакционные винильные остатки, гидридную функциональность или гидроксифункциональность.

5. Полимеризованная композиция, полученная из композиции по любому из пп.1-4, содержащая один или более полимеров, полученных из одного или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией, и один или более полимеров
20 второго типа, полученных из одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь и реакционные остатки, способные к полимеризации.

6. Полимеризованная композиция по п.5, в которой часть полимеров, полученных из мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, ковалентно связана с частью полимеров, полученных из одного или более соединений, олигомеров или форполимеров, имеющих силоксановую главную цепь, посредством
30 соединения, которое взаимодействует с обоими типами полимеров.

7. Органоборан-аминный комплекс, содержащий боран, имеющий три лиганда, выбранных отдельно в каждом случае из алкила, циклоалкила и аминсилоксана.

8. Комплекс по п.7, в котором комплекс соответствует одной из формул:



где В представляет собой бор;

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

Q представляет собой гидролизующийся остаток;

R^{11} независимо в каждом случае представляет собой водород, алкил, алкокси, алкенил, алкиламино или соответствует формуле $((CR^{14}H)_rO)_n - (NR^4) - (CH_2)_o - NH_2$, при условии, что,
45 по меньшей мере, $(R^{11})'$ представляет собой первичный амин, остающийся как есть;

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

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

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

a представляет собой число от 1 до 10;

b представляет собой число от 0 до 1;

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

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

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

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

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

г отдельно в каждом случае представляет собой целое число 2 или 4.

9. Полимеризующаяся композиция для применения в клеях, герметиках и покрытиях, содержащая:

10 а) органоборан-аминный комплекс;

б) один или более мономеров, олигомеров или полимеров, имеющих олефиновую ненасыщенность, которые способны полимеризоваться свободнорадикальной полимеризацией; и

15 в) соединение, которое имеет силоксановые группы в его главной цепи и содержит остаток, который при воздействии влаги образует кислоту, способную разлагать органоборан-аминный комплекс.

10. Способ полимеризации композиции по п.9, включающий воздействие на композицию атмосферной влаги в таких условиях, что соединение в) образует кислоту, способную разлагать органоборан-аминный комплекс.

20 11. Способ полимеризации композиции по п.1, где композицию выдерживают при температурах, при которых органоборан-аминный комплекс претерпевает диссоциацию и инициирует полимеризацию реакционных соединений, олигомеров или форполимеров.

12. Способ полимеризации композиции по п.2, в котором взаимодействуют два компонента композиции.

25 13. Клеевая композиция, содержащая композицию по п.1.

14. Клеевая композиция, содержащая композицию по п.2.

15. Способ склеивания двух подложек вместе, содержащий контактирование двух подложек с композицией по п.13, расположенной между двумя подложками, и обеспечение отверждения клея.

30 16. Способ склеивания двух подложек вместе, содержащий контактирование двух подложек с композицией по п.14, расположенной между двумя подложками, и обеспечение отверждения клея.

17. Способ склеивания двух подложек вместе, содержащий:

35 А) взаимодействие силоксана с гидроксикончанием с тетраалкоксисиликатом, диспергированным в акрилатной смоле, в присутствии оловоорганического или титанатного катализатора в таких условиях, что получается силоксановый полимер, диспергированный в акрилатной смоле;

В) контактирование силоксансодержащего полимера, диспергированного в акрилатной смоле, с органоборан-аминным комплексом;

40 С) контактирование композиции стадии В с эффективным количеством соединения, которое вызывает диссоциацию комплекса;

Д) контактирование двух подложек с композицией согласно стадии С, расположенной между двумя подложками, и обеспечение отверждения клея.

45

50