



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

*C08K* 5/05 (2006.01)  
*C08K* 5/16 (2006.01)  
*C08K* 5/49 (2006.01)  
*C08K* 3/00 (2006.01)  
*C08K* 5/14 (2006.01)  
*C08K* 5/00 (2006.01)  
*C08F* 299/04 (2006.01)  
*C08K* 13/02 (2006.01)  
*C08L* 67/06 (2006.01)  
*C08L* 67/08 (2006.01)

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2013146326/05, 21.03.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
21.03.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
24.03.2011 EP 11159562.5;  
25.03.2011 US 61/467,516

(43) Дата публикации заявки: 27.04.2015 Бюл. № 12

(45) Опубликовано: 10.10.2016 Бюл. № 28

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 4348498 A, 07.09.1982; WO 2008/119783 A1, 09.10.2008; WO 2008/003501 A1, 10.01.2008; WO 2008/003492 A1, 10.01.2008; RU 2404197 C2, 20.11.2010.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 24.10.2013

(86) Заявка РСТ:  
EP 2012/054932 (21.03.2012)(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2012/126918 (27.09.2012)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,  
ООО "Юридическая фирма Городисский и  
Партнеры"

(72) Автор(ы):

КУРС Фредерик Виллем Карел (NL)

(73) Патентообладатель(и):

АКЦО НОБЕЛЬ КЕМИКАЛЗ  
ИНТЕРНЭШНЛ Б.В. (NL)

## (54) УСКОРИТЕЛЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ СМОЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к раствору ускорителя и может использоваться при получении окислительно-восстановительной системы, совместно с пероксидами. Раствор ускорителя содержит соединение Cu(I), соединение переходного металла, фосфорсодержащее соединение формулы P(R)<sub>3</sub> или P(R)<sub>3</sub>=O, где каждый R независимо выбирают из водорода, алкила, алкоксигрупп, имеющих от 1 до 10 атомов

углерода, азотсодержащее основание, выбираемое из третичных аминов, полиаминов, вторичных аминов, этоксилированных аминов и ароматических аминов, и гидроксифункциональный растворитель формулы HO-(-CH<sub>2</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>-O-)<sub>n</sub>-R<sup>2</sup>, где каждый R<sup>1</sup> независимо выбран из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, имеющих 1-10 атомов углерода, и гидроксилалкильных групп,

имеющих от 1 до 10 атомов углерода,  $n=1-10$ ,  $m=0$  или 1, и  $R^2$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую 1-10 атомов

углерода. Изобретение позволяет улучшить реакционную способность систем на основе  $Cu(I)$  и уменьшить дрейф времени гелеобразования смол. 3 н. и 5 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 пр.

R U 2 5 9 9 2 8 7 C 2

R U 2 5 9 9 2 8 7 C 2



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*C08K* 5/05 (2006.01)  
*C08K* 5/16 (2006.01)  
*C08K* 5/49 (2006.01)  
*C08K* 3/00 (2006.01)  
*C08K* 5/14 (2006.01)  
*C08K* 5/00 (2006.01)  
*C08F* 299/04 (2006.01)  
*C08K* 13/02 (2006.01)  
*C08L* 67/06 (2006.01)  
*C08L* 67/08 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2013146326/05, 21.03.2012

(24) Effective date for property rights:  
21.03.2012

Priority:

(30) Convention priority:  
24.03.2011 EP 11159562.5;  
25.03.2011 US 61/467,516

(43) Application published: 27.04.2015 Bull. № 12

(45) Date of publication: 10.10.2016 Bull. № 28

(85) Commencement of national phase: 24.10.2013

(86) PCT application:  
EP 2012/054932 (21.03.2012)(87) PCT publication:  
WO 2012/126918 (27.09.2012)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,  
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

**KURS Frederik Villem Karel (NL)**

(73) Proprietor(s):

**AKTISO NOBEL KEMIKALZ INTERNESHNL  
B.V. (NL)**(54) **ACCELERATOR FOR CURING RESINS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to an accelerator solution and can be used in forming a redox system with peroxides. Accelerator solution contains a Cu(I) compound, a transition metal compound, phosphorus-containing compound of formula  $P(R)_3$  or  $P(R)_3=O$ , where each R is independently selected from hydrogen, alkyl, alkoxy groups having from 1 to 10 carbon atoms, nitrogen-containing base, selected from tertiary amines, polyamines, secondary amines, ethoxylated amines and aromatic amines, and hydroxy-functional solvent of

formula  $HO-(CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O)_n-R^2$ , where each  $R^1$  is independently selected from a group consisting of hydrogen, alkyl groups having 1-10 carbon atoms, and hydroxyalkyl groups having from 1 to 10 carbon atoms,  $n=1-10$ ,  $m=0$  or 1, and  $R^2$  is hydrogen or alkyl group having 1-10 carbon atoms.

EFFECT: invention improves reactivity of systems based on Cu(I) and reduces drift time of gel-forming resins.

8 cl, 2 tbl, 2 ex

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

R U  
 2  
 5  
 9  
 9  
 2  
 8  
 7  
 C 2

Настоящее изобретение относится к раствору ускорителя, подходящему для использования при получении окислительно-восстановительной системы совместно с пероксидами, композиции смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, содержащей смолу ненасыщенного сложного полиэфира или смолу винилового сложного эфира, и двухкомпонентной композиции, содержащей упомянутую композицию смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя.

Для отверждения смолы могут быть использованы окислительно-восстановительные системы. Обычные окислительно-восстановительные системы содержат окислитель (например, пероксид) и растворимый ион переходного металла в качестве ускорителя. Ускоритель исполняет функцию увеличения активности окислителя при более низких температурах и, следовательно, ускорения скорости отверждения.

Системы ускорителей могут быть добавлены к отверждаемой смоле согласно различным способам. Один способ включает добавление индивидуальных ингредиентов ускорителя в смолу до добавления пероксида. Это может быть осуществлено непосредственно перед добавлением пероксида или за несколько дней или недель до этого. В последнем случае заявители рассматривают композицию смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, которая содержит смолу и ингредиенты ускорителя и может храниться вплоть до дальнейшего использования и отверждения при использовании пероксидов. Еще один способ включает предварительное получение раствора ускорителя, содержащего ингредиенты ускорителя, где данный раствор может храниться вплоть до дальнейшего использования и добавления к смоле. Смола, предварительно подвергнутая воздействию ускорителя, может быть получена в результате либо добавления индивидуальных ингредиентов системы ускорителя к смоле, либо в результате добавления данных ингредиентов в смеси в форме раствора ускорителя.

Типичные системы ускорителей содержат соль или комплекс переходного металла. Наиболее часто использующийся переходный металл для данной цели представляет собой кобальт. Однако законодательные нормы требуют уменьшения количества кобальта из-за его токсичности.

Множество недавних патентных публикаций относится к свободным от Со системам ускорителей. Одна такая система может быть найдена в публикации WO 2008/119783, в которой описывается система на основе Cu, включающая Cu(I) и Cu(II).

Как в настоящее время было установлено, реакционная способность таких систем на основе Cu может быть улучшена в результате объединенного использования Cu(I), переходного металла, выбираемого из кобальта и титана, и фосфорсодержащего соединения. Кроме того, как было установлено, данная комбинация делает возможным получение смол, предварительно подвергнутых воздействию ускорителя и характеризующихся малым дрейфом времени гелеобразования. Дрейф времени гелеобразования отражает устойчивость при хранении для смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя. Дрейф времени гелеобразования определяют как изменение измеренного времени гелеобразования смолы в сопоставлении с первоначальным временем гелеобразования, измеренным во время ее изготовления. Дрейф времени гелеобразования обычно ассоциируется с последовательным увеличением времени гелеобразования смолы и приписывается утрате активности ускорителя с течением времени.

Поэтому изобретение относится к раствору ускорителя, подходящему для использования при получении окислительно-восстановительной системы совместно с пероксидами, содержащему соединение Cu(I), переходный металл, выбираемый из

кобальта и титана, фосфорсодержащее соединение, азотсодержащее основание и гидроксифункциональный растворитель.

Соединения кобальта могут быть использованы в качестве второго переходного металла (усилителя реакционной способности) без получения в результате проблем с точки зрения законодательства и токсичности вследствие небольших количеств, которые могут быть использованы.

Изобретение также относится к композиции смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, содержащей соединение Cu(I), переходный металл, выбираемый из кобальта и титана, фосфорсодержащее соединение, азотсодержащее основание и гидроксифункциональный растворитель.

Изобретение, кроме того, относится к двухкомпонентной композиции, содержащей первый компонент и второй компонент, при этом первый компонент содержит определенную выше композицию смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, а второй компонент содержит пероксид.

Подходящие для использования соединения Cu(I) представляют собой галогениды, нитрат, сульфат, карбоксилаты, фосфат и оксид Cu(I). Наиболее предпочтительное соединение Cu(I) представляет собой хлорид Cu(I).

Соединение Cu(I) предпочтительно присутствует в растворе ускорителя, в расчете на количество металла, в количестве, составляющем по меньшей мере 50 ммоль/л, более предпочтительно по меньшей мере 100 ммоль/л. Предпочтительно оно присутствует в растворе ускорителя в количестве, меньшем чем 5000 ммоль/л, более предпочтительно меньшем чем 2500 ммоль/л, а наиболее предпочтительно меньшем чем 1000 ммоль/л.

Соединение Cu(I) предпочтительно присутствует в смоле, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, в расчете на количество металла, в количестве, составляющем по меньшей мере 1 ммоль/кг смолы, более предпочтительно по меньшей мере 2 ммоль/кг смолы. Оно предпочтительно присутствует в количестве не более чем 50 ммоль/кг смолы, еще более предпочтительно не более чем 25 ммоль/кг смолы, а наиболее предпочтительно не более чем 10 ммоль/кг смолы.

В дополнение к соединению Cu(I) раствор ускорителя или смола, предварительно подвергнутая воздействию ускорителя, содержат другой переходный металл, выбираемый из группы, состоящей из кобальта и титана.

Кобальт к раствору может быть добавлен в виде нафтената или октаноата (2-этилгексаноата) кобальта.

Титан к раствору может быть добавлен в виде соли или комплекса титана. Примерами подходящих для использования солей или комплексов являются изопропоксид титана, бис(аммонийлактат)дигидроксид титана, бутоксид титана, трет-бутоксид титана, бутоксид титана, хлорид титана, бромид титана, диизопропоксидбис(ацетилацетонат) титана, диизопропоксидбис(2,2,6,6-тетраметил-3,5-гептандионат) титана, этоксид титана, 2-этилгексоилоксид титана, метоксид титана, оксиацетилацетонат титана, фталоцианиндихлорид титана, пропоксид титана, (тетраэтаноламинато)изопропоксид титана и титанилфталоцианин.

Может быть использовано соединение титана любой валентности титана (II-IV).

Кобальт и титан предпочтительно присутствуют в растворе ускорителя, в расчете на металл, в количестве, составляющем по меньшей мере 10 ммоль/л, более предпочтительно по меньшей мере 25 ммоль/л. Они предпочтительно присутствуют в растворе ускорителя в количестве, меньшем чем 1000 ммоль/л, более предпочтительно меньшем чем 500 ммоль/л, а наиболее предпочтительно меньшем чем 250 ммоль/л.

Кобальт и титан предпочтительно присутствуют в смоле, предварительно

подвергнутой воздействию ускорителя, в расчете на количество металла, в количестве, составляющем по меньшей мере 0,02 ммоль/кг смолы, более предпочтительно по меньшей мере 0,10 ммоль/кг смолы, еще более предпочтительно по меньшей мере 0,25 ммоль/кг смолы, а наиболее предпочтительно 0,50 ммоль/кг смолы. Они

5 предпочтительно присутствуют в количестве не более чем 10 ммоль/кг смолы, более предпочтительно не более чем 5 ммоль/кг смолы, а наиболее предпочтительно не более чем 2 ммоль/кг смолы.

Массовое соотношение (в расчете на массу металла) Cu(I):Ti и массовое соотношение (в расчете на массу металла) Cu(I):Co предпочтительно находятся в диапазоне от 3:1

10 до 200:1.

Фосфорсодержащим соединением предпочтительно является органическое фосфорсодержащее соединение. Более предпочтительно органическое фосфорсодержащее соединение является жидким при комнатной температуре. Наиболее предпочтительно им является фосфорсодержащее соединение формул  $P(R)_3$  и  $P(R)_3=O$ ,

15 где каждый R независимо выбирают из водорода, алкила, содержащего от 1 до 10 атомов углерода, и алкоксигрупп, содержащих от 1 до 10 атомов углерода.

Предпочтительно, по меньшей мере, две группы R выбирают либо из алкильных групп, либо из алкоксигрупп. Конкретными примерами подходящих для использования фосфорсодержащих соединений являются диэтилфосфат, дибутилфосфат,

20 трибутилфосфат, триэтилфосфат (ТЭФ), дибутилфосфит и триэтилфосфат.

Подходящие для использования азотсодержащие основания, присутствующие в растворе ускорителя и смоле, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, представляют собой третичные амины, такие как триэтиламин, диметиланилин, диэтиланилин или N,N-диметил-п-толуидин (ДМПТ), полиамины, такие как 1,2-

25 (диметиламин)этан, вторичные амины, такие как диэтиламин, этоксилированные амины, такие как триэтанолламин, диметиламиноэтанол, диэтанолламин или моноэтанолламин, и ароматические амины, такие как бипиридин.

Азотсодержащее основание предпочтительно присутствует в растворе ускорителя в количестве 5-50% (масс.). В смоле, предварительно подвергнутой воздействию

30 ускорителя, оно предпочтительно присутствует в количестве в диапазоне 0,5-10 г/кг смолы.

Термин «гидроксифункциональный растворитель» включает соединения, описываемые формулой  $HO-(CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O)_n-R^2$ , где каждый  $R^1$  независимо

35 выбирают из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, содержащих 1-10 атомов углерода, и гидроксильных групп, содержащих от 1 до 10 атомов углерода,  $n=1-10$ ,  $m=0$  или 1, а  $R^2$  представляет собой водород или алкильную группу, содержащую 1-10 атомов углерода. Наиболее предпочтительно каждый  $R^1$  независимо выбирают

40 из H,  $CH_3$  и  $CH_2OH$ . Примерами подходящих для использования гидроксифункциональных растворителей являются гликоли, подобные диэтиленгликольмонобутиловому эфиру, этиленгликолю, диэтиленгликолю, дипропиленгликолю и полиэтиленгликолям, глицерин и пентаэритрит.

Гидроксифункциональный растворитель в растворе ускорителя предпочтительно присутствует в количестве 1-50% (масс.), предпочтительно 5-30% (масс.). В смоле, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, он предпочтительно

45 присутствует в количестве 0,1-100 г/кг смолы, предпочтительно 0,5-60 г/кг смолы.

Раствор ускорителя и смола, предварительно подвергнутая воздействию ускорителя, соответствующие настоящему изобретению, необязательно могут содержать один или

несколько представителей, выбираемых из промоторов, воды, восстановителей, добавок и/или наполнителей.

Существуют два важных класса промоторов: металлические соли карбоновых кислот и 1,3-дикетоны.

5 Примерами 1,3-дикетонов являются ацетилацетон, бензоилацетон и дибензоилметан и ацетоацетаты, такие как диэтилацетоацетамид, диметилацетоацетамид, дипропилацетоацетамид, дибутилацетоацетамид, метилацетоацетат, этилацетоацетат, пропилацетоацетат и бутилацетоацетат.

10 Примерами подходящих для использования металлических солей карбоновых кислот являются 2-этилгексаноаты, октаноаты, нонаноаты, гептаноаты, недеканоаты и нафтенаты аммония, щелочных металлов и щелочноземельных металлов.

Предпочтительный щелочной металл представляет собой К.

15 Соли могут быть добавлены к раствору ускорителя или смоле как таковые, или они могут быть получены «по месту». Например, 2-этилгексаноаты щелочных металлов могут быть получены «in situ» в растворе ускорителя, после добавления гидроксида щелочного металла и 2-этилгексановой кислоты к раствору.

В особенности предпочтительные промоторы представляют собой ацетоацетаты. В особенности предпочтительным является диэтилацетоацетамид.

20 В случае присутствия в растворе ускорителя одного или нескольких промоторов их количество предпочтительно составит по меньшей мере 0,01% (масс.), более предпочтительно по меньшей мере 0,1% (масс.), еще более предпочтительно по меньшей мере 1% (масс.), более предпочтительно по меньшей мере 10% (масс.), а наиболее предпочтительно по меньшей мере 20% (масс.); предпочтительно не более чем 90% (масс.), более предпочтительно не более чем 80% (масс.), а наиболее предпочтительно  
25 не более чем 70% (масс.), во всех случаях при расчете на совокупную массу раствора ускорителя.

30 Раствор ускорителя, соответствующий настоящему изобретению, может дополнительно содержать органические соединения, такие как алифатические углеводородные растворители, ароматические углеводородные растворители и растворители, которые содержат группу альдегида, кетона, простого эфира, сложного эфира, спирта, фосфата или карбоновой кислоты. Примерами подходящих для использования растворителей являются алифатические углеводородные растворители, такие как уайт-спирит и не имеющий запаха растворитель для лаков (OMS), ароматические углеводородные растворители, такие как нафтенны и смеси из нафтеннов  
35 и парафинов, изобутанол; пентанол; 1,2-диоксимы, N-метилпирролидинон, N-этилпирролидинон; диметилформамид (DMFA); диметилсульфоксид (DMSO); 2,2,4-триметилпентандиолдиизобутират (ТхИВ); сложные эфиры, такие как дибутилмалеинат, дибутилсукцинат, этилацетат, бутилацетат, сложные моно- и диэфиры кетоглутаровой кислоты, пируваты и сложные эфиры аскорбиновой кислоты, такие как аскорбиновый  
40 пальмитат; альдегиды; сложные моно- и диэфиры, в частности, в большой мере диэтилмалонат и -сукцинаты; 1,2-дикетоны, в частности, диацетил и глиоксаль; бензиловый спирт и жирные спирты.

Раствор ускорителя и смола, предварительно подвергнутая воздействию ускорителя, могут дополнительно содержать восстановитель. Примерами восстановителей являются  
45 аскорбиновая кислота, формальдегидсульфоксилат натрия (ФСН), восстановители, подобные глюкозе и фруктозе, щавелевая кислота, фосфины, фосфиты, органические или неорганические нитриты, органические или неорганические сульфиты, органические или неорганические сульфиды, меркаптаны и альдегиды, и их смеси. Предпочтительным

восстановителем является аскорбиновая кислота, где в данном описании изобретения данный термин «аскорбиновая кислота» включает L-аскорбиновую кислоту и D-изоаскорбиновую кислоту.

5 В случае присутствия восстановителя в растворе ускорителя он предпочтительно будет присутствовать в количестве, большем чем 0,1% (масс.), предпочтительно составляющем по меньшей мере 1% (масс.), а наиболее предпочтительно по меньшей мере 5% (масс.). Он предпочтительно присутствует в количестве, меньшем чем 30% (масс.), более предпочтительно меньшем чем 20% (масс.), во всех случаях при расчете на совокупную массу раствора ускорителя.

10 Раствор ускорителя может необязательно содержать воду. При наличии воды, ее количество в растворе предпочтительно составляет по меньшей мере 0,01% (масс.), а более предпочтительно по меньшей мере 0,1% (масс.). Количество воды предпочтительно составляет не более 50% (масс.), более предпочтительно не более 40% (масс.), более предпочтительно не более 20% (масс.), еще более предпочтительно не более 10% (масс.),  
15 а наиболее предпочтительно не более 5% (масс.), во всех случаях при расчете на совокупную массу раствора ускорителя.

Раствор ускорителя может быть получен в результате простого перемешивания ингредиентов, необязательно при наличии промежуточных стадий нагревания и/или перемешивания.

20 Смола, предварительно подвергнутая воздействию ускорителя, может быть получена по различным способам: в результате перемешивания индивидуальных ингредиентов со смолой или в результате перемешивания смолы, включающей необязательный мономер, с раствором ускорителя, соответствующим настоящему изобретению. Последний способ является предпочтительным.

25 Подходящие для использования смолы, отверждаемые при использовании раствора ускорителя, соответствующего изобретению, и присутствующие в композиции смолы, предварительно подвергнутые воздействию ускорителя, включают алкидные смолы, смолы ненасыщенных сложных полиэфиров (НСП), смолы виниловых сложных эфиров, (мет)акрилатные смолы, полиуретаны, эпоксидные смолы и их смеси.

30 Предпочтительными смолами являются (мет)акрилатные смолы, смолы НСП и смолы виниловых сложных эфиров. В контексте настоящей заявки термины «смола ненасыщенного сложного полиэфира» и «смола НСП» относятся к комбинации из смолы ненасыщенного сложного полиэфира и этиленненасыщенного мономерного соединения. Термин «(мет)акрилатная смола» относится к комбинации из акрилатной  
35 или метакрилатной смолы и этиленненасыщенного мономерного соединения.

Определенные выше смолы НСП и акрилатные смолы относятся к общепринятой практике и являются коммерчески доступными. Отверждение в общем случае начинают в результате либо добавления раствора ускорителя, соответствующего изобретению, и инициатора (пероксида) к смоле, либо в результате добавления пероксида к смоле,  
40 предварительно подвергнутой воздействию ускорителя.

Подходящие для использования смолы НСП, отверждаемые по способу настоящего изобретения, представляют собой орто-смолы, изо-смолы, изо-неопентилгликолевые смолы и дициклопентадиеновые (ДЦПД) смолы. Примерами таких смол являются смолы, относящиеся к малеиновому, фумаровому, аллиловому, виниловому и  
45 эпоксидному типам, смолы бисфенола А, терефталевые смолы и гибридные смолы.

Смолы виниловых сложных эфиров включают акрилатные смолы на основе, например, метакрилата, диакрилата, диметакрилата и их олигомеров.

Акрилатные смолы включают акрилаты, метакрилаты, диакрилаты и диметакрилаты

и их олигомеры.

Примеры этиленненасыщенных мономерных соединений включают стирол и стирольные производные, подобные  $\alpha$ -метилстиролу, винилтолуолу, индену, дивинилбензолу, винилпирролидону, винилсилоксану, винилкапролактаму, стильбену, но также и диаллилфталат, дибензилиденацетон, аллилбензол, метилметакрилат, метилакрилат, (мет)акриловую кислоту, диакрилаты, диметакрилаты, акриламида; 5  
винилацетат, триаллилцианурат, триаллилизотиоцианурат, аллильные соединения, которые используют для оптической области применения (такие как (ди) этиленгликольдиаллилкарбонат), хлорстирол, трет-бутилстирол, трет-бутилакрилат, 10  
бутандиолдиметакрилат и их смеси. Подходящими для использования примерами (мет) акрилатных реакционно-способных разбавителей являются ПЭГ200-ди(мет)акрилат, 1,4-бутандиолди(мет)акрилат, 1,3-бутандиолди(мет)акрилат, 2,3-бутандиолди(мет) акрилат, 1,6-гександиолди(мет)акрилат и его изомеры, диэтиленгликольди(мет)акрилат, триэтиленгликольди(мет)акрилат, глицеринди(мет)акрилат, триметилпропанди(мет) 15  
акрилат, неопентилгликольди(мет)акрилат, дипропиленгликольди(мет)акрилат, трипропиленгликольди(мет)акрилат, ППГ250-ди(мет)акрилат, трициклодекандиметилди(мет)акрилат, 1,10-декандиолди(мет)акрилат, тетраэтиленгликольди(мет)акрилат, триметилпропантри(мет)акрилат, глицидил(мет) акрилат, (бис)малеимиды, (бис)цитраконимиды, (бис)итаконимиды и их смеси.

Количество этиленненасыщенного мономера в смоле, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, составляет предпочтительно по меньшей мере 0,1% (масс.) в расчете на массу смолы, более предпочтительно по меньшей мере 1% (масс.), а наиболее предпочтительно по меньшей мере 5% (масс.). Количество этиленненасыщенного мономера является предпочтительно не большим чем 50% (масс.), более 20  
предпочтительно не большим чем 40% (масс.), а наиболее предпочтительно не большим чем 35% (масс.).

В случае использования раствора ускорителя для отверждения смолы или для получения смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, раствор ускорителя в общем случае будут использовать в количествах, составляющих по 30  
меньшей мере 0,01% (масс.), предпочтительно по меньшей мере 0,1% (масс.), а предпочтительно не более чем 5% (масс.), более предпочтительно не более чем 3% (масс.), раствора ускорителя в расчете на массу смолу.

Пероксиды, подходящие для использования при отверждении смолы и подходящие для использования при наличии во втором компоненте двухкомпонентной композиции, 35  
включают неорганические пероксиды и органические пероксиды, такие как обычно использующиеся кетонпероксиды, сложные пероксиэфиры, диарилпероксиды, диалкилпероксиды и пероксидкарбонаты, но также и пероксикарбонаты, пероксикетали, гидропероксиды, диацилпероксиды и перекись водорода. Предпочтительные пероксиды представляют собой гидропероксиды, кетонпероксиды, 40  
сложные пероксиэфиры и пероксикарбонаты. Еще более предпочтительными являются гидропероксиды и кетонпероксиды. Предпочтительные гидропероксиды включают кумилгидропероксид, 1,1,3,3-тетраметилбутилгидропероксид, трет-бутилгидропероксид, изопропилкумилгидропероксид, трет-амилгидропероксид, 2,5-диметилгексил-2,5-дигидропероксид, пинангидропероксид и пиненгидропероксид. Предпочтительные 45  
кетонпероксиды включают метилэтилкетонпероксид, метилизопропилкетонпероксид, метилизобутилкетонпероксид, циклогексанонпероксид и ацетилацетонпероксид.

Также могут быть использованы и смеси из двух и более пероксидов; например, комбинация из гидропероксида или кетонпероксида и сложного пероксиэфира.

Одним в особенности предпочтительным пероксидом является метилэтилкетонпероксид. Специалист в соответствующей области техники должен понимать то, что данные пероксиды смогут быть объединены с обычными добавками, например, наполнителями, пигментами и флегматизаторами. Примерами флегматизаторов являются гидрофильные сложные эфиры и углеводородные растворители. Количество пероксида, используемого для отверждения смолы, составляет предпочтительно по меньшей мере 0,1 части в расчете на сто частей смолы (ч./100 ч. смолы), более предпочтительно по меньшей мере 0,5 ч./100 ч. смолы, а наиболее предпочтительно по меньшей мере 1 ч./100 ч. смолы. Количество пероксида является предпочтительно не большим чем 8 ч./100 ч. смолы, более предпочтительно не большим чем 5 ч./100 ч. смолы, наиболее предпочтительно не большим чем 2 ч./100 ч. смолы.

В случае перемешивания пероксида со смолой, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, добавления его к предварительной смеси из смолы и раствора ускорителя или его предварительного перемешивания со смолой, после чего добавляют раствор ускорителя. Получающуюся в результате смесь перемешивают и диспергируют. Способ отверждения может быть реализован при любой температуре в диапазоне от -15°C вплоть до 250°C в зависимости от системы инициатора, системы ускорителя, соединений для адаптирования скорости отверждения и отверждаемой композиции смолы. Предпочтительно его реализуют при температурах окружающей среды, обычно используемых при нанесении, таких как ручная укладка, распыление, намотка нити, литьевое прессование полимера, нанесение покрытия (например, нанесение гелевых покрытий и нанесение стандартных покрытий), изготовление таблеток, центробежное литье, изготовление гофрированных листов или плоских панелей, системы футеровки, раковины кухонных моек в результате выливания соединений и тому подобное. Однако также возможным является и использование в методиках листового формовочного материала, композиции для объемного прессования, пултрузии и тому подобного, для чего используют температуры, достигающие вплоть до 180°C, более предпочтительно вплоть до 150°C, наиболее предпочтительно вплоть до 100°C.

В способе отверждения, соответствующем изобретению, могут быть использованы и другие необязательные добавки, такие как наполнители, стекловолокно, пигменты, ингибиторы и промоторы.

Отвержденные смолы находят использование в различных областях применения, в том числе морские области применения, химическая фиксация, нанесение кровельных покрытий, строительство, футеровка, трубы и резервуары, нанесение напольных покрытий, лопасти ветроэнергетических установок и тому подобное.

## ПРИМЕРЫ

### Пример 1

Получали два раствора ускорителя, содержащих Cu(I), при этом разница заключается в наличии или отсутствии небольшого количества Co. Co вносили путем добавления 0,045% (масс.) (в расчете на массу раствора ускорителя) коммерчески доступного продукта Accelerator NL-53 (от компании AkzoNobel), содержащего 2-этилгексаноат кобальта (II) в количестве 10% (масс.) Co (при расчете на количество металла).

Состав растворов раскрыт в таблице 1.

Данные растворы ускорителей - 0,5 ч./100 ч. смолы (в расчете на сто частей смолы) - использовали для отверждения смолы ненасыщенного сложного полиэфира на основе ортофталевой кислоты (Palatal® P6 от компании DSM resin) при 20°C при использовании 1,5 ч./100 ч. смолы метилэтилкетонпероксида (Butanox® M50, от компании AkzoNobel). Эксплуатационные характеристики отверждения анализировали по методу компании

Society of Plastic Institute (SPI method F/77.1; доступно в компании Akzo Nobel Polymer Chemicals). Данный метод включает измерение тепловыделения для пика, времени до достижения пика и времени гелеобразования. В соответствии с данным методом 25 г смеси, содержащей 100 частей смолы, 1,5 части пероксида и 0,5 части раствора ускорителя, выливали в пробирку и через кожух в центре пробирки устанавливали термopару. После этого стеклянную пробирку размещали в помещении с контролируемой атмосферой, выдерживаемой при 20°C, и измеряли кривую время-температура. Исходя из кривой, рассчитывали следующие далее параметры:

Время гелеобразования (Gt) = время в минутах, прошедшее между началом эксперимента и превышением температуры ванны на 5,6°C.

Время до достижения пика (TTP) = время, прошедшее между началом эксперимента и моментом достижения температуры пика.

Тепловыделение для пика (PE) = максимальная температура, которую достигают.

Результаты продемонстрированы в таблице 1, которая включает эталонный эксперимент при использовании только продукта Accelerator NL-53 (0,045 ч./100 ч. смолы).

	Сравнительный эксперимент 1	Сравнительный эксперимент 2	Эксперимент 3
Диэтиленгликоль (% (масс.))	-	10	19,95
Диэтанолламин (% (масс.))	-	25	25
Диэтилацетоацетамид (% (масс.))	-	40	40
Дибутилфосфат (% (масс.))	-	10	10
Хлорид Cu(I) (% (масс.))	-	5	5
Accelerator NL-53 (% (масс.))	100	-	0,045
Gt (мин)	18	21	3
TTP (мин)	32	42	8
PE (°C)	152,3	153,4	151,9

### Пример 2

100 ч./100 ч. смолы продукта Palatal® P6 предварительно подвергали воздействию ускорителя при использовании 1 ч./100 ч. смолы раствора ускорителя из эксперимента 2, дополнительно содержащего 0,03% (масс.) изопророксида Ti(IV).

Время гелеобразования для смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, отслеживали в течение 8 недель в результате проведения измерений от компании SPI - в соответствии с представленными выше разъяснениями - при использовании 10 г смолы и 2 ч./100 ч. смолы метилизопропилкетонпероксида (Butanox® P50, от компании AkzoNobel). Как продемонстрировано в представленной таблице 2, не наблюдали никакого или наблюдали только незначительный дрейф времени гелеобразования.

Время (недели)	Gt (мин)
0 (начало)	4,9
1	5,0
2	5,1
4	4,8
8	5,5

### Формула изобретения

1. Раствор ускорителя, подходящий для использования при получении окислительно-восстановительной системы совместно с пероксидами, содержащий соединение Cu(I),

соединение переходного металла, выбираемое из нафтената кобальта, 2-этилгексаноата кобальта и солей титана или комплексов титана, фосфорсодержащее соединение формулы  $P(R)_3$  или  $P(R)_3=O$ , где каждый R независимо выбран из водорода, алкила, имеющего от 1 до 10 атомов углерода, и алкоксигрупп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, азотсодержащее основание, выбираемое из третичных аминов, полиаминов, вторичных аминов, этоксилированных аминов и ароматических аминов, и гидроксифункциональный растворитель формулы  $HO-(CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O)_n-R^2$ , где каждый  $R^1$  независимо выбран из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, имеющих 1-10 атомов углерода, и гидроксиалкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода,  $n=1-10$ ,  $m=0$  или 1, и  $R^2$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую 1-10 атомов углерода.

2. Раствор ускорителя по п. 1, где фосфорсодержащее соединение представляет собой диалкилфосфат.

3. Раствор ускорителя по любому одному из предшествующих пунктов, дополнительно содержащий соединение щелочного или щелочноземельного металла и/или 1,3-дикетон.

4. Композиция смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, содержащая отверждаемую смолу, соединение  $Cu(I)$ , соединение переходного металла, выбираемое из нафтената кобальта, 2-этилгексаноата кобальта и солей титана или комплексов титана, фосфорсодержащее соединение формулы  $P(R)_3$  или  $P(R)_3=O$ , где каждый R независимо выбран из водорода, алкила, имеющего от 1 до 10 атомов углерода, и алкоксигрупп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода, азотсодержащее основание, выбираемое из третичных аминов, полиаминов, вторичных аминов, этоксилированных аминов и ароматических аминов, и гидроксифункциональный растворитель формулы  $HO-(CH_2-C(R^1)_2-(CH_2)_m-O)_n-R^2$ , где каждый  $R^1$  независимо выбран из группы, состоящей из водорода, алкильных групп, имеющих 1-10 атомов углерода, и гидроксиалкильных групп, имеющих от 1 до 10 атомов углерода,  $n=1-10$ ,  $m=0$  или 1, и  $R^2$  представляет собой водород или алкильную группу, имеющую 1-10 атомов углерода.

5. Композиция смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, по п. 4, где фосфорсодержащее соединение представляет собой диалкилфосфат.

6. Композиция смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, по п. 4 или 5, дополнительно содержащая соединение щелочного или щелочноземельного металла и/или 1,3-дикетон.

7. Двухкомпонентная композиция, содержащая первый компонент и второй компонент, при этом первый компонент содержит композицию смолы, предварительно подвергнутой воздействию ускорителя, по любому одному из пп. 4-6, а второй компонент содержит пероксид.

8. Двухкомпонентная композиция по п. 7, где пероксид выбирают из группы, состоящей из органических гидропероксидов, кетонпероксидов, пероксикарбонатов и сложных пероксиэфиров.