



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА  
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ**

(21)(22) Заявка: 2012102462/05, 24.06.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:  
24.06.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:  
26.06.2009 US 61/220876

(43) Дата публикации заявки: 10.08.2013 Бюл. № 22

(45) Опубликовано: 10.01.2015 Бюл. № 1

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: RU 2275970 C2, 10.05.2006; . SU 255806 A1, 28.10.1969; . RU 98106110 A, 20.02.2000; . WO 2008085234 A1, 17.07.2008. GB 1399708 A, 02.07.1975

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 26.01.2012

(86) Заявка РСТ:  
EP 2010/059005 (24.06.2010)

(87) Публикация заявки РСТ:  
WO 2010/149742 (29.12.2010)

Адрес для переписки:  
105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные  
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

**ГУТОВСКИ Кейт И. (US),  
КРЭНФИЛЛ Дэвид (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**БАСФ СЕ (DE)**

**(54) СПОСОБ ДИССОЦИАЦИИ ОРГАНОБОРАН-АМИННОГО КОМПЛЕКСА**

(57) Реферат:

Изобретение касается способа диссоциации органоборан-аминного комплекса в композиции для покрытия. Способ включает стадию введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина на подложку для формирования композиции для покрытия. Способ также включает стадию введения диоксида углерода в композицию для покрытия в молярном отношении, по меньшей мере, 1:1 диоксида углерода к свободным аминогруппам, присутствующим в композиции для покрытия. Более конкретно, в результате реакции диоксида

углерода со свободными аминогруппами формируется in-situ карбаминовый цвиттерион. Образование карбаминового цвиттериона приводит к диссоциации органоборан-аминного комплекса и формированию радикала. Радикал затем используется для полимеризации радикально полимеризуемого соединения. Изобретение обеспечивает снижение производственных затрат, сложности и продолжительности процесса, уменьшение количества необходимых стадий синтеза и повышение выхода и концентрации продукта. 14 з.п. ф-лы, 4 ил.



FEDERAL SERVICE  
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

*B05D* 3/10 (2006.01)*C09D* 4/00 (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012102462/05, 24.06.2010

(24) Effective date for property rights:  
24.06.2010

Priority:

(30) Convention priority:  
26.06.2009 US 61/220876

(43) Application published: 10.08.2013 Bull. № 22

(45) Date of publication: 10.01.2015 Bull. № 1

(85) Commencement of national phase: 26.01.2012

(86) PCT application:  
EP 2010/059005 (24.06.2010)(87) PCT publication:  
WO 2010/149742 (29.12.2010)

Mail address:

105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye  
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"

(72) Inventor(s):

**GUTOVSKI Kejt I. (US),  
KREhNFILL Dehvid (US)**

(73) Proprietor(s):

**BASF SE (DE)**(54) **METHOD OF ORGANOBORANE-AMINE COMPLEX DISSOCIATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of organoborane-amine complex dissociation in coating composition. Method includes stage of introducing organoborane-amine complex, radically polymerisable compound and optionally amine on substrate for coating composition formation. Method also includes stage of introducing carbon dioxide into coating composition in molar ratio, at least, 1:1 of carbon dioxide to free aminogroups, present in coating composition. In particular, reaction of carbon dioxide with free

aminogroups results in formation in situ of carbamic zwitterion. Formation of carbamic zwitterions results in dissociation of organoborane-amine complex and radical formation. Radical then is used for polymerisation of radically polymerisable compound.

EFFECT: invention provides reduction of production costs, process complexity and duration, reduction of quantity of necessary stages of synthesis and increase of product output and concentration.

15 cl, 4 dwg

### Область изобретения

Настоящее изобретение, в основном, касается способа диссоциации органоборан-аминного комплекса в композиции для покрытия. В частности, карбаминный цвиттерион формируется in-situ в результате реакции диоксида углерода и свободных аминогрупп в композиции для покрытия, так что органоборан-аминный комплекс диссоциирует и формирует радикал, который применяется для полимеризации радикально полимеризуемого соединения.

### Описание известного уровня техники

Благодаря тому, что выпускается все большее количество транспортных средств, отделка и повторная отделка автомобилей является растущей отраслью в Соединенных Штатах и других странах. Обычно автомобильные отделочные покрытия от производителя оригинального оборудования (ОЕМ) и покрытия для повторной отделки автомобиля после продажи являются двухкомпонентными композициями, требующими физического смешивания двух конденсированных фаз. Это смешивание обычно ограничивает контроль за отверждением, увеличивает длительность отверждения и усложняет нанесение покрытий на сложные формы и изолированные поверхности.

По этой причине интерес к применению технологии быстрого отверждения, как, например, УФ-отверждение и электронно-лучевая технология, возрос в отношении автомобильных отделочных покрытий и покрытий для повторной отделки. Для того чтобы полимеризовать и отверждать покрытия, эти технологии используют свободные электроны либо в виде радикалов, образованных с помощью УФ-излучения, либо в виде электронов, образованных из электронных пучков. Эти технологии сводят к минимуму продолжительность отверждения покрытий по сравнению с отверждаемыми иным образом покрытиями на основе растворителей и на основе воды, но требуют дорогостоящего оборудования, например УФ-ламп, вакуумных приборов, нитей накаливания и т.д. Таким образом, применение этих технологий является дорогостоящим, требующим временных затрат, трудоемким и может привести к усадке пленки и кислородному поверхностному ингибированию.

В качестве альтернативы покрытия для повторной отделки могут быть отверждены, используя тепло и большие печи для инициирования поперечного сшивания. Обычно покрытия наносятся на автомобильные детали, которые затем пропускают через печи для отверждения покрытий. Однако применение печей является очень энергозатратным, дорогостоящим и отрицательно влияет на окружающую среду. На ОЕМ автомобильных производственных предприятиях печи занимают огромные площади и неудобны в использовании.

Также была разработана другая технология для улучшения скорости и эффективности отверждения покрытий. Данная технология использует соединения бора, например органоборановые инициаторы, для образования радикалов, которые полимеризуют органические мономеры и отверждают покрытия. Органоборановые инициаторы инициируют свободнорадикальную полимеризацию и способствуют адгезии покрытий к подложкам с низкой поверхностной энергией, что обусловлено способностью органоборановых инициаторов генерировать радикалы, полимеризующие органические мономеры. Не имея желаний ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что ограниченное диффузией окисление органоборановых инициаторов и получение посредством этого радикалов руководствуется термодинамической стабильностью бор-кислородных связей в органоборановом инициаторе, и приводит к тому, что органоборановые инициаторы становятся пирофорными в кислороде. Благодаря такой реакционной способности органоборановые инициаторы обычно стабилизируются

блокирующими агентами, делающими органоборановые инициаторы менее восприимчивыми к внесению кислорода и преждевременному образованию радикалов. Блокирующие агенты диссоциируют в регулируемых условиях (например, при подаче тепла или путем воздействия комплексоразрушающим веществом) для освобождения органоборановых инициаторов и инициирования образования свободных радикалов посредством реакции с кислородом.

Даже применяя вышеописанные способы, покрытия, нанесенные на сложные формы и поверхности или на многоэлементные детали, обычно не способны к эффективному отверждению в связи с невозможностью УФ-излучения достигать всех областей покрытия. С другой стороны, некоторые покрытия не могут подвергаться УФ-излучению без получения повреждений и, таким образом, также имеют тенденцию к неэффективному отверждению. Более того, отверждение УФ-излучением может ингибироваться кислородом. Такое поверхностное ингибирование кислородом обычно приводит к неполному отверждению, что, в свою очередь, приводит к липким покрытиям или плохой устойчивости к царапинам.

В результате также была разработана технология для ослабления кислородного поверхностного ингибирования. Данная технология включает применение газовых сред с УФ-светом и облучением поверхностей в газовых средах. Газовые среды ограничивают количества кислорода, который присутствует во время отверждения, тем самым ограничивая поверхностное ингибирование кислородом. Однако, источники УФ и источники излучения, применяемые в данном виде технологии, обычно располагаются на больших расстояниях от покрытий, так что неполное отверждение уменьшается, но не исключается. Так как источники излучения обычно испускают большое количество тепла, затруднительно перемещать источники излучения в пределах газовых сред и сокращать расстояния между источниками излучения и покрытиями. Тепло от источников излучения вызывает сильное перемешивание в газовых средах и загрязняет среды кислородом, тем самым сводя на нет преимущества данной технологии.

Одна из производных данной технологии использует органоборан-аминные комплексы и газовые иницирующие вещества для эффективного отверждения, как описано в опубликованной патентной заявке США №2007/0196579. Как хорошо известно в данной области техники, органоборан-аминные комплексы обычно реагируют с комплексоразрушающими веществами и кислородом и диссоциируют с образованием радикалов. Радикалы иницируют полимеризацию и отверждение покрытий. Самыми распространенными комплексоразрушающими веществами, например как те, которые используются в публикации '579, являются кислоты, альдегиды, кетоны, изоцианаты и ангидриды. Публикация '579 описывает применение распространенных комплексоразрушающих веществ в газовой форме для инициации отверждения композиций для покрытия. Несмотря на эффективность в композициях для покрытия на малых площадях, технология публикации '579 не может эффективно масштабироваться и применяться на крупномасштабных OEM производствах из-за стоимости и токсичности комплексоразрушающих веществ. Например, многие из вышеописанных комплексоразрушающих веществ, как, например, ацетальдегид, формальдегид, изоцианаты, малеиновый ангидрид, метил(этил) кетоны, фталевый ангидрид и пропиональдегид, причислены Агентством по охране окружающей среды к опасным загрязнителям воздуха (HAP). Соответственно, их применение строго запрещено на больших производственных предприятиях и небезопасно для окружающей среды.

Соответственно, остается возможность разработки улучшенного способа

отверждения композиций для покрытия, который не потребует нагрева, УФ-излучения, пероксидов или азонитрильных инициаторов и который можно применять со сложными формами и изолированными поверхностями. Также остается возможность разработки такого способа, который безопасен для окружающей среды и применим на больших  
5 производственных предприятиях с минимальными выбросами и загрязнением.

Сущность и преимущества изобретения

Настоящее изобретение относится к способу диссоциации органоборан-аминного комплекса в композиции для покрытия. В частности, карбаминовый цвиттерион формируется in-situ для образования радикала с целью инициации полимеризации  
10 радикально полимеризуемого соединения. Способ включает стадию введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и, необязательно, амина на подложку для получения композиции для покрытия. Способ также включает стадию введения диоксида углерода в композицию для покрытия в молярном отношении, по меньшей мере, 1:1 диоксида углерода к свободным  
15 аминогруппам, присутствующим в композиции для покрытия. Диоксид углерода вступает в реакцию со свободными аминогруппами с образованием нестабильного карбаминового цвиттериона и диссоциацией органоборан-аминного комплекса, тем самым формируя радикал. Радикал применяется для полимеризации радикально полимеризуемого соединения.

Диоксид углерода, применяемый в заявленном способе, нетоксичен и не классифицируется как опасный загрязнитель воздуха, таким образом делая способ безопасным для окружающей среды и позволяя применять данный способ на больших  
20 производственных предприятиях с минимальными выбросами и загрязнением. Вдобавок, диоксид углерода является недорогим и легкодоступным из-за усилий по введению обратного использования, разработанных для снижения содержания парниковых газов и загрязнения окружающей среды. Вдобавок, применение диоксида углерода может свести к минимуму поверхностное ингибирование кислородом при отверждении, тем самым повышая эффективность данного способа. Более того, применение диоксида углерода улучшает контроль за интенсивностью отверждения и позволяет применять  
25 однокомпонентные (1К) системы, снижающие продолжительность отверждения. Более того, диоксид углерода, применяемый в данном способе, может быть регенерирован из данного способа посредством термически обратимой реакции, тем самым дополнительно снижая выбросы и загрязнение.

Вдобавок, органоборан-аминный комплекс химически стабилен как на воздухе, так  
35 и во многих растворах радикально полимеризуемых соединений. Органоборан-аминный комплекс также устойчив к реакциям с примесями при комнатной температуре по реакции Михаэля. Данная устойчивость снижает шанс того, что произойдет преждевременная полимеризация радикально полимеризуемого соединения, тем самым повышая срок годности композиций для покрытия. Данная стабильность также дает  
40 возможность применения более эффективных, предсказуемых и воспроизводимых реакций полимеризации для отверждения композиций для покрытия. Органоборан-аминный комплекс также дает возможность полимеризации радикально полимеризуемого соединения при комнатной температуре без необходимости использования видимого света, УФ-излучения, фотоинициаторов, электронно-лучевых катализаторов и/или печей для отверждения. Это сильно снижает производственные  
45 затраты, сложность и продолжительность процесса, уменьшает количество необходимых стадий синтеза и повышает выход и концентрацию продукта. Вдобавок, это снижает «углеродный след» настоящего изобретения и сберегает энергию. Органоборан-аминный

комплекс также позволяет композиции для покрытия быстро отверждаться при пониженных температурах и связываться с различными подложками. Это повышает эффективность и скорость производства и дополнительно снижает расходы на производство и энергозатраты, связанные с нагревом и/или применением излучения для отверждения.

Краткое описание некоторых аспектов изображений

Другие преимущества настоящего изобретения будут без труда оценены, как только они будут лучше поняты, основываясь на дальнейшем подробном описании в соответствии с сопроводительными рисунками, в которых:

На Фигуре 1 изображен первый теоретический механизм реакции, включающий реакцию диоксида углерода со свободным (первичным) амином для образования карбаминового цвиттериона, выделение протона из карбаминового цвиттериона посредством реакции с блокирующим амином органоборан-аминного комплекса и диссоциацию органоборана от амина, что приводит к образованию радикала в присутствии  $O_2$ ;

На Фигуре 2 изображен второй теоретический механизм реакции, включающий реакцию диоксида углерода со свободным (первичным) амином для образования карбаминового цвиттериона, выделение протона из карбаминового цвиттериона посредством реакции с водой и диссоциацию органоборана от амина, что приводит к образованию радикала;

На Фигуре 3 изображен третий теоретический механизм реакции, включающий реакцию диоксида углерода со свободным (первичным) амином для образования карбаминового цвиттериона, перенос протона от атома азота карбаминового цвиттериона к атому кислорода карбаминового цвиттериона, тем самым формируя соединение карбаминовокислотного типа, и диссоциацию органоборана от амина, что приводит к образованию радикала; и

На Фигуре 4 изображены теоретические схемы образования и роста радикалов с применением органоборанового инициатора, а также изображены возможные побочные реакции, которые могут произойти между органоборановым инициатором и кислородом.

Подробное описание изобретения

Настоящее изобретение описывает способ диссоциации органоборан-аминного комплекса в композиции для покрытия посредством образования *in-situ* карбаминового цвиттериона, чтобы образовать радикал с целью инициации полимеризации радикально полимеризуемого соединения. Органоборан-аминный комплекс, карбаминовый цвиттерион и радикально полимеризуемое соединение описаны подробнее ниже.

Композиция для покрытия, далее именуемая "композицией", может быть использована в любой промышленности. Композиция может быть использована во множестве сфер применения, включая в качестве неограничивающих примеров «отделочные» покрытия от производителя оригинального оборудования, покрытия для повторной отделки после продажи, автомобильные покрытия, защитные покрытия, пленки, оболочки, гели, герметики, антиадгезионные покрытия, конформные покрытия и их комбинации. В основном композиция применяется в качестве автомобильного OEM отделочного покрытия или в качестве автомобильного покрытия для повторной отделки, как грунтовка, первый слой покрытия, прозрачное покрытие и/или герметик.

Композиция может быть на основе воды или растворителя и может применяться в виде одно (1К) или двух (2К) компонентной системы. Обычно композиция является композицией на основе растворителя и является 1К системой. Композиция обычно наносится на подложку и отверждается для образования пленки. В одном варианте

выполнения изобретения композиция является 2К системой и включает два компонента, которые реакционно-способны по отношению друг к другу, например радикально полимеризуемое соединение, описанное выше, деблокирующий агент, описанный подробнее ниже, и органоборан-аминный комплекс. В альтернативном варианте выполнения изобретения 2К система включает поперечно-сшивающий агент в одном компоненте и радикально полимеризуемое соединение в другом компоненте. В данном варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс может присутствовать с поперечно-сшивающим агентом (например многофункциональный акрилат), радикально полимеризуемым соединением или ими обоими. В еще одном варианте выполнения изобретения композиция является 1К системой и включает радикально полимеризуемое соединение. В еще одном варианте выполнения изобретения композиция является 1К системой и включает радикально полимеризуемое соединение и органоборан-аминный комплекс. В дополнительном варианте выполнения изобретения 1К система включает радикально полимеризуемое соединение, поперечно-сшивающий агент и деблокирующий агент. В еще других вариантах выполнения изобретения 1К или 2К системы состоят по существу из (или состоят из) радикально полимеризуемого вещества и органоборан-аминного комплекса. Термин "состоять, по существу, из" относится к 1К или 2К системам, включающим только соединения, которые не влияют существенным образом на основные и новые характеристики системы, например олефины, полиолефины, алкины, акрилаты, непредельные акриловые смолы, функциональные акриловые мономеры и т.п. В других вариантах выполнения изобретения 1К и/или 2К системы могут включать светостабилизаторы в виде стерически затрудненных аминов (HALS), UVA комплексы, добавки, улучшающие текучесть, смачивающие средства, пигменты, кросс-линкеры, катализаторы и т.п. Более того, 1К и/или 2К системы могут включать акрилаты и/или метакрилаты в качестве радикально полимеризуемого соединения.

Как было указано выше, в композиции для покрытия присутствует радикально полимеризуемое соединение. Радикально полимеризуемое соединение обычно включает одну или более этилен-ненасыщенных групп на молекулу, т.е. C=C группы. Предполагается, что радикально полимеризуемое соединение может содержать две этилен-ненасыщенные группы или три или более этилен-ненасыщенные группы. Радикально полимеризуемое соединение может также включать одну или более алкинильных групп, т.е. C≡C групп. Радикально полимеризуемое соединение может быть выбрано из группы мономеров, димеров, олигомеров, форполимеров, полимеров, сополимеров, блок-полимеров, звездообразных полимеров, привитых сополимеров, статистических сополимеров и их комбинаций, при условии что радикально полимеризуемое соединение способно к радикальной полимеризации. В одном варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение является мономером. В еще одном варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение является частично полимеризуемым и является олигомером или полимером, но все еще сохраняет способность к дальнейшей полимеризации. В другом варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы моно- и полиненасыщенных глицеринов или фосфолипидов, фосфорных диэфиров, пептидов, нуклеозидов, нуклеотидов и их комбинаций, обладающих по меньшей мере одной радикально полимеризуемой функциональной группой.

В следующем варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы акрилатов, карбаматов, эпоксидов и их комбинаций. Подходящими неограничивающими примерами карбаматов и эпоксидов являются те,

которые имеют, по меньшей мере, одну радикально полимеризуемую функциональную группу и обычно одну или более функциональные группы, выбранные из группы сложных эфиров, простых эфиров, кетонов, альдегидов, карбоксильных кислот, амидов и мочевины, акрилов, серных групп, фосфорных групп и их комбинаций. Карбаматы могут включать алифатические, циклоалифатические и ароматические группы и могут иметь линейную или разветвленную структуру с различными функциональными группами, включая в качестве неограничивающих примеров разветвленную углеводородную функциональную группу, гидроксильную функциональную группу, карбоксилатную функциональную группу, карбаматную функциональную группу и/или сложноэфирную функциональную группу. В другом варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных алифатических соединений, виниловых сложных эфиров, замещенных стиролов, эфиров метакриловой кислоты, эфиров акриловой кислоты и их комбинаций. Примеры подходящих  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных алифатических соединений включают в качестве неограничивающих 1-октен, 1-гексен, 1-децен и их комбинации. Неограничивающие примеры подходящих виниловых эфиров и стиролов включают винилацетат, стирол,  $\alpha$ -метилстирол,  $\beta$ -метилстирол и их комбинации.

В других вариантах выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы акрилатов, галогензамещенных акрилатов, алкеноатов, карбонатов, фталатов, ацетатов, итаконатов и их комбинаций. Подходящие примеры акрилатов включают в качестве неограничивающих бутил акрилат, трет-бутил акрилат, изоборнил акрилат, изодецил акрилат, 2-этилгексил акрилат, лаурил акрилат, циклогексил акрилат, октил акрилат, изоцианат содержащие акрилаты, например изоцианатоакрилат, и их комбинации. В дополнительных вариантах выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы диакрилатов, триакрилатов, полиакрилатов, уретановых акрилатов, ненасыщенных сложных полиэфиров и их комбинаций. Подходящие примеры ди-, три и полиакрилатов включают в качестве неограничивающих гександиол диакрилат, трипропиленгликоль диакрилат, триметилпропан триакрилат, алкоксилированный триметилпропан триакрилат, пентаэритритол триакрилат, пентаэритритол тетраакрилат, дипентаэритритол гексаакрилат и их комбинации. Подходящие неограничивающие примеры уретановых акрилатов включают Ebercryl 8402 и Ebercryl 8301, доступные для приобретения у UCS Chemicals, и Actilane 251, доступный для приобретения у Akcros Chemicals. Подходящие неограничивающие примеры ненасыщенных сложных полиэфиров включают сложные полиэфиры, полученные с малеиновым ангидридом. В дополнительном варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение означает смесь ОН-акриловой смолы и дипентаэритритол пента/гекса акрилата. В еще одном варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы ненасыщенных акриловых и метакриловых эфирных смол, функциональных акриловых и метакриловых эфирных мономеров и их комбинаций.

В других вариантах выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы бутиленгликольдиакрилата, бутилен гликоль диметилакрилата, 2-этилгексиакрилата, 2-этилгексилметакрилата, 2-гидроксиэтилакрилата, 2-гидроксиэтил метакрилата, метилакрилата, метилметакрилата, неопентилгликоль диакрилата, неопентилгликоль-диметакрилата, глицидил акрилата, глицидил метакрилата, аллил акрилата, аллил метакрилата, стерил акрилата, стеарил метакрилата, тетрагидрофурфурил акрилата, тетрагидрофурфурил метакрилата, капролактон акрилата, перфторбутил акрилата, перфторбутилметакрилата, 1Н-,1Н-,2Н-,2Н-

гептадекафтордецил акрилата, 1Н-,1Н-,2Н-,2Н-гептадекафтордецил метакрилата, тетрагидроперфтораакрилата, феноксиэтил акрилата, фенокиэтил метакрилата, бисфенол А акрилата, бисфенол А диметакрилата, этоксилированного бисфенол А акрилата, этоксилированного бисфенол А метакрилата, гексафтор бисфенол А диакрилата, 5 гексафтор бисфенол А диметакрилата, диэтиленгликоль диакрилата, диэтиленгликоль диметакрилата, дипропиленгликоль диакрилата, дипропиленгликоль диметакрилата, полиэтиленгликоль диакрилата, полиэтиленгликоль диметакрилата, полипропиленгликоль диакрилата, полипропиленгликоль диметакрилата, триметилпропантриакрилата, триметилпропантриметакрилата, этоксилированного 10 триметилпропантриакрилата, этоксилированного триметилпропантриметакрилата, пентаэритритол триакрилата, пентаэритритол триметакрилата, пентаэритритол тетраакрилата, пентаэритритол тетраметакрилата и их комбинаций. Другие примеры подходящих акрилатов включают акриламида и метакриламида, например N-изопропил акриламид и N,N-диметилакриламид. В одном варианте выполнения изобретения 15 радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы алкилен гликоль диалкилакрилата, алкилен гликоль диакрилата и их комбинаций. Как правило, радикально полимеризуемое соединение является акрилатом или метакрилатом.

Подходящие примеры алкеноатов включают в качестве неограничивающих алкил- N-алкеноаты, метил-3-бутеонат и их комбинации. Подходящие примеры карбонатов 20 включают в качестве неограничивающих алкил карбонаты, аллилалкил карбонаты, например аллил метил карбонат, диаллил пирокарбонат, диаллил карбонат, и их комбинации. Подходящие итаконаты для применения в настоящем изобретении включают в качестве неограничивающих алкил итаконаты, например диметилитаконат. Неограничивающие примеры подходящих ацетатов включают алкил ацетаты, аллил 25 ацетаты, аллил ацетоацетаты и их комбинации. Неограничивающие примеры фталатов включают в качестве неограничивающих аллил фталаты, диаллил фталаты и их комбинации.

Радикально полимеризуемое соединение также может включать стирол и замещенные стирола, в особенности при применении их в сочетании с акриловыми мономерами. 30 Радикально полимеризуемое соединение может, как вариант, включать полиуретановые форполимеры с акрилатными группами, полученные реакцией изоцианатных реакционно-способных акриловых мономеров, олигомеров или полимеров, например гидроксид акрилатов, с изоцианатными функциональными форполимерами. Также полезным является класс проводящих мономеров, допирующих средств, олигомеров, 35 полимеров и макромономеров, обладающих в среднем, по меньшей мере, одной свободной радикально полимеризуемой группой на молекулу и способностью к переносу электронов, ионов, дырок и/или фононов. Неограничивающие примеры включают 4,4',4''-трис[N-(3(2-акрилоилоксиэтилокси)фенил)-N-фениламино]трифениламин и 4,4',4''-трис[N-(3(бензоилоксифенил)-N-фениламино]трифениламин.

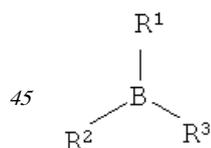
Также предполагается, что радикально полимеризуемое соединение может включать соединения, включающие акрилоксиалкильные группы, например акрилоксипропильную 40 группу, метакрилоксиалкильные группы, например метакрилоксипропильную группу, и/или ненасыщенные органические группы, включая в качестве неограничивающих примеров алкенильные группы, имеющие 2-12 атомов углерода, включая винильную, аллильную, бутенильную и гексенильную группы, алкинильные группы, имеющие 2- 45 12 атомов углерода, включая этинильную, пропинильную и бутинильную группы, и их комбинации. Ненасыщенные органические группы могут включать радикально полимеризуемые группы в олигомерных и/или полимерных полиэфирах, включающих

аллилоксиполи (оксиалиленовую) группу, ее галогензамещенные аналоги, и их комбинации. В другом варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение включает соединение, сформированное сополимеризацией органических соединений, имеющих полимерные основные цепи, с радикально полимеризуемым соединением, так что образуется в среднем, по меньшей мере, одна свободная радикально полимеризуемая группа на сополимер. Подходящие органические соединения включают в качестве неограничивающих полимеры на основе углеводов, например полиизобутилен, полибутадиены, полиизопрены, полиолефины, например полиэтилен, полипропилен и полиэтилен-полипропилен сополимеры, полистиролы, стирол бутадиен и акрилонитрил бутадиен стирол, полиакрилаты, полиэферы, например оксид полиэтилена и полипропиленоксид, сложные полиэферы, например полиэтилен терефталат и полибутилентерефталат, полиамиды, поликарбонаты, полиимиды, полимочевины, полиметакрилаты, частично фторированные или перфторированные полимеры, например политетрафторэтилен, фторированные каучуки, ненасыщенные на концах углеводороды, олефины, полиолефины и их комбинации. Конечно, следует понимать, что радикально полимеризуемое соединение не ограничено вышеуказанными соединениями и может включать любые другие соединения, известные в данной области техники.

В дополнение к радикально полимеризуемому соединению композиция может также включать второе, третье или более трех радикально полимеризуемых соединений. Второе, третье и любые дополнительные радикально полимеризуемые соединения могут быть одинаковыми или отличающимися от радикально полимеризуемого соединения, описанного выше. В различных вариантах выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение обычно присутствует в композиции в количестве от 20 до 99, либо в количестве от 50 до 99, либо в количестве от 60 до 99, либо в количестве от 80 до 99 массовых долей на 100 массовых долей композиции. В другом варианте выполнения изобретения радикально полимеризуемое соединение присутствует в количестве от 50 до 80 массовых долей на 100 массовых долей композиции. В данном варианте выполнения изобретения 20 массовых долей композиции обычно включают растворитель. В еще других вариантах выполнения изобретения композиция обычно включает второе, третье и/или дополнительные радикально полимеризуемые соединения с общим количеством радикально полимеризуемых соединений, присутствующих в количествах, описанных выше.

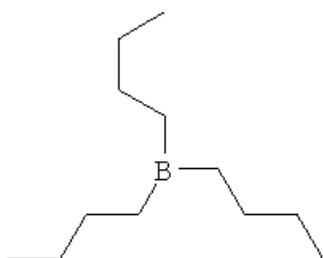
Возвращаясь к органоборан-аминному комплексу, настоящее изобретение направлено на диссоциацию органоборан-аминного комплекса в композиции. Органоборан-аминный комплекс обычно описывается как комплекс, образованный между органоборановым инициатором (например органобораном (R<sub>3</sub>B)) и подходящим амином. Амин действует как блокирующий агент и делает органоборан-аминный комплекс стабильным в условиях окружающей среды и в различных растворах радикально полимеризуемых соединений.

Органоборановый инициатор обычно включает трифункциональные бораны, имеющие общую структуру:



где каждый из R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> может независимо иметь от 1 до 20 атомов углерода и где каждый

из  $R^1-R^3$  независимо включает один из атома водорода, циклоалькильной группы, линейной или разветвленной алкильной группы, имеющей от 1 до 12 атомов углерода в основной цепи, алифатической группы и ароматической группы, алкиларильной группы, алкиленовой группы, способные функционировать в качестве ковалентного мостика с бором, и их галогензамещенные гомологи, так что, по меньшей мере, один из  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  включает один или более атомов углерода и является ковалентно связанным с бором. До двух из  $R^1-R^3$  также могут независимо быть алкоксигруппой, например метокси- или этоксигруппой, так что, по меньшей мере, один из  $R^1-R^3$  обеспечивает бор-углеродную ковалентную связь. Алифатические и/или ароматические углеводородные группы могут быть линейными, разветвленными и/или циклическими. Органоборановый инициатор может в дальнейшем означать, но не ограничиваться, три-метилборан, три-этилборан, три-н-бутилборан, три-н-октилборан, три-сек-бутилборан, три-додецилборан, фенилдиэтилборан и их комбинацию. Другие подходящие примеры включают 9-BBN в виде 0.5М раствора мономерного 9-борабицикло[3.3.1]нонана в гексанах, 9-BBN в виде 0.5М раствора мономерного 9-борабицикло[3.3.1]нонана в тетрагидрофуране, 9-BBN в виде 0.5М раствора мономерного 9-борабицикло[3.3.1]нонана в толуоле, дибутилбор трифлат (DBBT) в виде 0.5М раствора в н-гептане, дибутилбор трифлат (DBBT) в виде 0.5М раствора в метилен хлориде, дибутилбор трифлат (DBBT) в виде 0.5М раствора в толуоле, дициклогексилбор трифлат (DCBT) в виде 0.5М раствора в гексанах, дициклогексилхлорборан (DCBCL) в виде 1М раствора в гексанах, метоксидиэтилборан (MDEB) в виде беспримесной жидкости, 50 мас.% раствор метоксидиэтилборана (MDEB) в тетрагидрофуране, триэтилборан (TEB) в виде беспримесной жидкости, триэтилборан (TEB) в виде беспримесной жидкости в тетрагидрофуране, триэтилборан (TEB) в виде 1М раствора в гексанах, три-н-бутилборан (TNBB) в виде беспримесной жидкости, три-сек-бутилборан (TSBB) в виде беспримесной жидкости. Обычно органоборан означает три-н-бутилборан. В иллюстративных целях ниже представлена структура три-н-бутилборана:



три-н-бутилборан

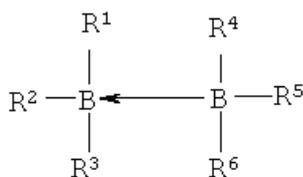
Дополнительно, любой известный в данной области техники амин может быть использован для формирования органоборан-аминного комплекса и играть роль "связывающего" амина. Амин, применяемый для формирования органоборан-аминного комплекса, может быть первичным, вторичным или третичным амином. Обычно амин включает, по меньшей мере, одну из алкильной группы, алкоксигруппы, амидиновой группы, уреидогруппы и их комбинаций. Особенно подходящие амины включают в качестве неограничивающих примеров 1,3-пропандиамин, 1,6-гександиамин, метоксипропиламин, пиридин, изофорон диамин, соединения с аминовой функциональной группой, включающие, по меньшей мере, одну аминую

функциональную группу, например 3-аминопропил, 6-аминогексил, 11-аминоундецил, 3-(N-аллиламино)пропил, N-(2-аминоэтил)-3-аминопропил, аминометил, N-(2-аминоэтил)-3-аминоизобутил, p-аминофенил, 2-этилпиридин и их комбинации. В различных вариантах выполнения изобретения амин выбирается из группы пропиламина, гексиламина, бензиламина, гептиламина, метоксипропиламина, 2-метил амино этанола, цистеамина и их комбинаций. В одном варианте выполнения изобретения амин является диамином. В другом варианте выполнения изобретения амин является моноамином.

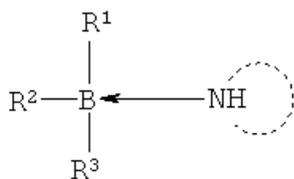
Возвращаясь к самому органоборан-аминному комплексу, настоящее изобретение может использовать любой известный в данной области техники органоборан-аминный комплекс, не ограничиваясь теми вариантами, которые описаны выше или излагаются ниже. В различных вариантах выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс образуется из диалкилборанов, триалкилборанов и т.п. Более того, органоборановый инициатор может образовать комплекс с амином и одновременно связаться с другим атомом и/или блокирующей группой. Эти другие атомы и/или блокирующие группы могут быть любыми из известных в данной области техники, включая углеродные соединения, галоидированные соединения, соединения переходных металлов и т.п.

Органоборан-аминный комплекс способен инициировать полимеризацию или поперечное сшивание радикально полимеризуемого соединения после диссоциации органоборанового инициатора от амина. Не имея желаний ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что три-замещенные бораны в присутствии триплетного кислорода могут подвергнуться бимолекулярному гомолитическому расщеплению в бор-углеродной связи, давая соответствующие пероксильные, алкоксильные, алкильные, кетон-триплетные, и/или тиильные (также известные как сульфенильные) радикалы. Данные радикалы могут расти посредством реакции с органоборановым инициатором, который диссоциировал от амина, до терминации в триалкил борате. Теоретические схемы реакций образования и роста радикалов, а также возможные побочные реакции изображены на Фигуре 4. Не имея желаний ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что алкильные радикалы (R·) обычно инициируют полимеризацию радикально полимеризуемого соединения.

Органоборан-аминный комплекс обычно имеет формулу:



где В обозначает бор и каждый из R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> могут быть такими же, как описано выше. Схожим образом, каждый из R<sup>4</sup>-R<sup>6</sup> может быть любым, так что амин является любым описанным выше и является первичным, вторичным или третичным амином. В альтернативном варианте выполнения изобретения каждый из R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> и R<sup>6</sup> независимо выбирается из группы атома водорода, алкильной группы, алкоксигруппы, арилалкильной группы, алкиленовой группы, их галоидированных гомологов и их комбинаций. В качестве альтернативы R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> и/или R<sup>6</sup> независимо могут быть азот- и/или серафункциональными. В различных вариантах выполнения изобретения R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> и/или R<sup>6</sup> являются диаминофункциональными. В еще других вариантах выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс имеет формулу:



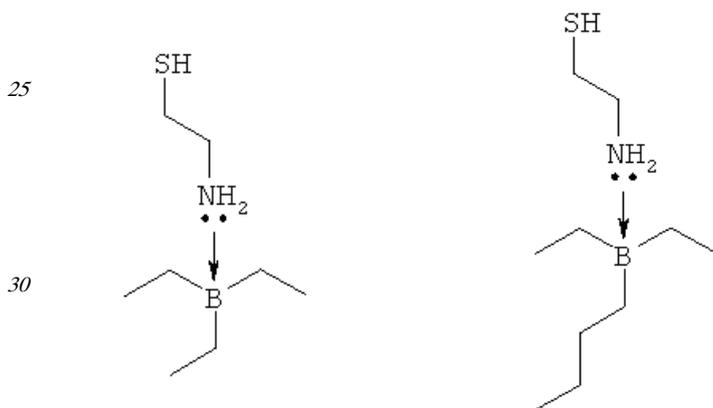
5

где каждый из  $R^1$ - $R^3$  является таким, как описано выше, и где амин дополнительно означает циклический амин.

Подходящие неограничивающие примеры органоборан-аминного комплекса включают N,N-диэтиланилин боран (DEANB) в виде беспримесной жидкости, пиридин боран (PYB) в виде беспримесной жидкости, 50 мас.% раствор пиридин борана (PYB) в пиридине, трет-бутиламинборан (ТВАВ) в виде порошка, триэтиламин боран (ТЕАВ) в виде беспримесной жидкости, комплекс триэтилборан-1,3-диаминопропан (ТЕВ-DAP) в виде беспримесной жидкости, триметиламин боран (ТМАВ) в виде порошка и их комбинации. Дополнительным подходящим примером органоборан-аминного комплекса является триэтилборан в комплексе с диизопропиламином.

15

В одном варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс выбирается из группы три-н-бутилборан диаминопропана (ТнВВ-DAP), три-втор-бутилборан метоксипропиламина (ТсВВ-МОРА), три-н-бутилборан метоксипропиламина (ТнВВ-МОРА), триэтилборан цистеамина (ТЕВ-СА или ТЕВ-цистеамин), три-н-бутилборан цистеамина (ТнВВ-СА), триэтилборан диаминопропана (ТЕВ-DAP), три-втор-бутилборан диаминопропана (ТсВВ-DAP) и их комбинаций. В иллюстративных целях ниже представлены химические структуры этих органоборан-аминных комплексов:



25

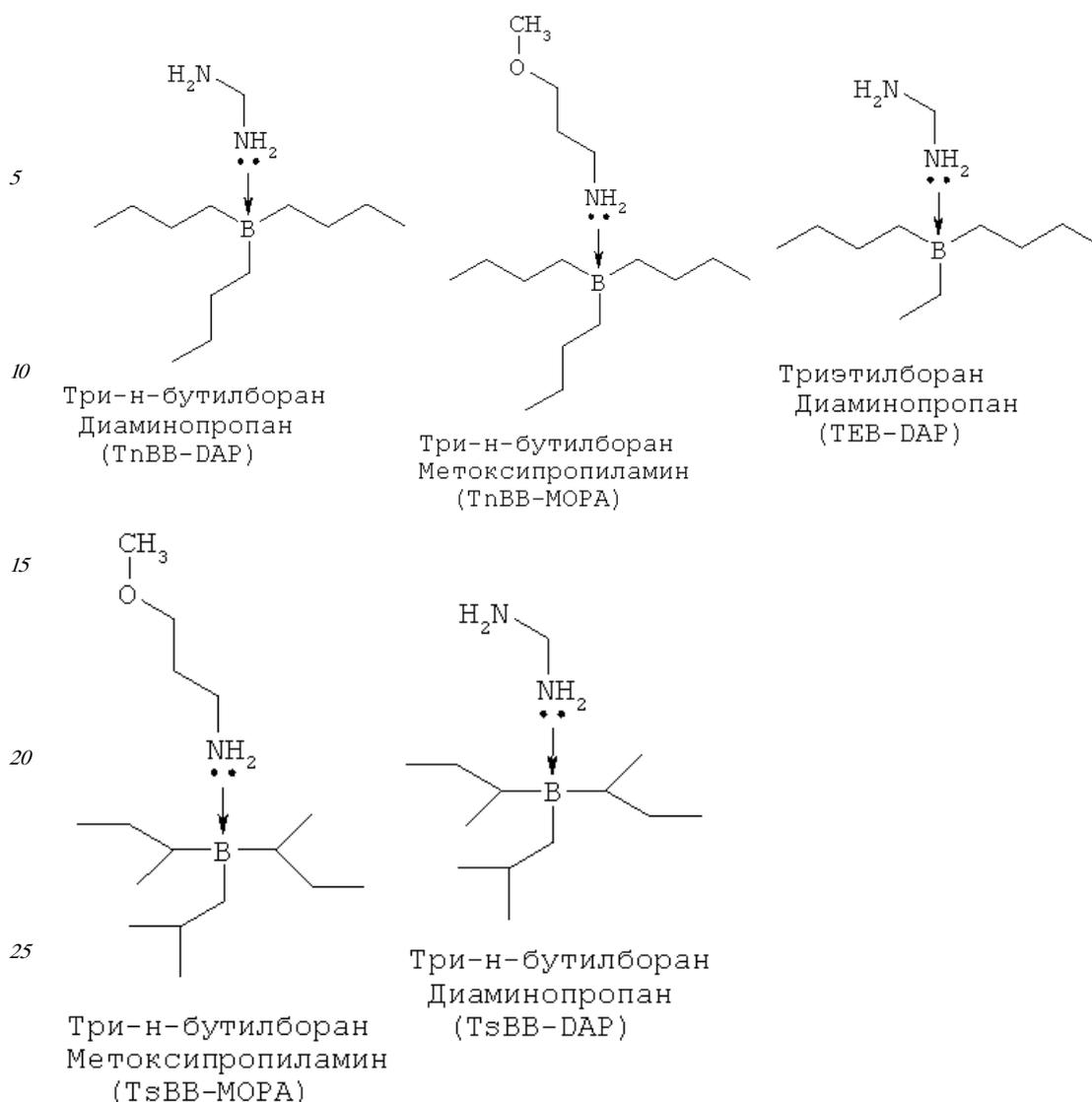
30

Триэтилборан Цистеамин (ТЕВ-СА)      Три-н-бутилборан Цистеамин (ТнВВ-СА)

35

40

45



30 Предпочтительно, органоборан-аминный комплекс является  
диаминофункциональным. Особенно подходящие примеры включают в качестве  
неограничивающих органоборан-аминные комплексы, которые включают  
диаминопропановые фрагменты (DAP). В одном варианте выполнения изобретения  
35 органоборан-аминный комплекс выбирается из группы TEB-DAP, TnBB-DAP, TsBB-  
DAP и их комбинаций. Не имея желания ограничиваться какой-либо конкретной теорией,  
полагают, что DAP фрагменты особенно предпочтительны из-за присутствия связи и  
свободного амина (группы), что более подробно описано ниже. Принято, что количество  
40 единиц (-CH<sub>2</sub>), отделяющих два амина диаминофункционального органоборан-аминного  
комплекса, может варьироваться без особых ограничений. В одном варианте выполнения  
изобретения органоборан-аминный комплекс имеет следующую формулу:

45  $R_3BH_2NCH_2CH_2CH_2NH_2BR_3$ , где каждый R может независимо иметь от 1 до 20 атомов  
углерода, независимо может быть атомом водорода, циклоалкильной группой, линейной  
или разветвленной алкильной группой, имеющей от 1 до 12 атомов углерода в основной  
цепи, алифатической группой и ароматической группой, алкиларильной группой,  
алкиленовой группой, способными функционировать в качестве ковалентного мостика  
к бору, и их галогензамещенными гомологами.

Органоборан-аминный комплекс обычно имеет энергией связи от 5 до 25, чаще от  
10 до 20, наиболее часто от 10 до 15 ккал/моль. Как хорошо известно в данной области

техники, энергия связей органоборан-аминного комплекса относится к чистому количеству энергии, необходимому для распада органоборан-аминного комплекса на составляющие компоненты, т.е. органоборановый инициатор и амин. Конечно, настоящее изобретение не ограничено упомянутыми выше значениями энергии связи.

5 Органоборан-аминный комплекс может быть физически и/или химически присоединен (связан) к твердой частице, например к носителю, для контроля времени действия, а также для придания стабильности жидкофазным органоборановым комплексам для предотвращения разъединения во время хранения. Присоединение можно выполнить с помощью ряда известных способов обработки носителей либо *in-situ*, либо *a priori*.

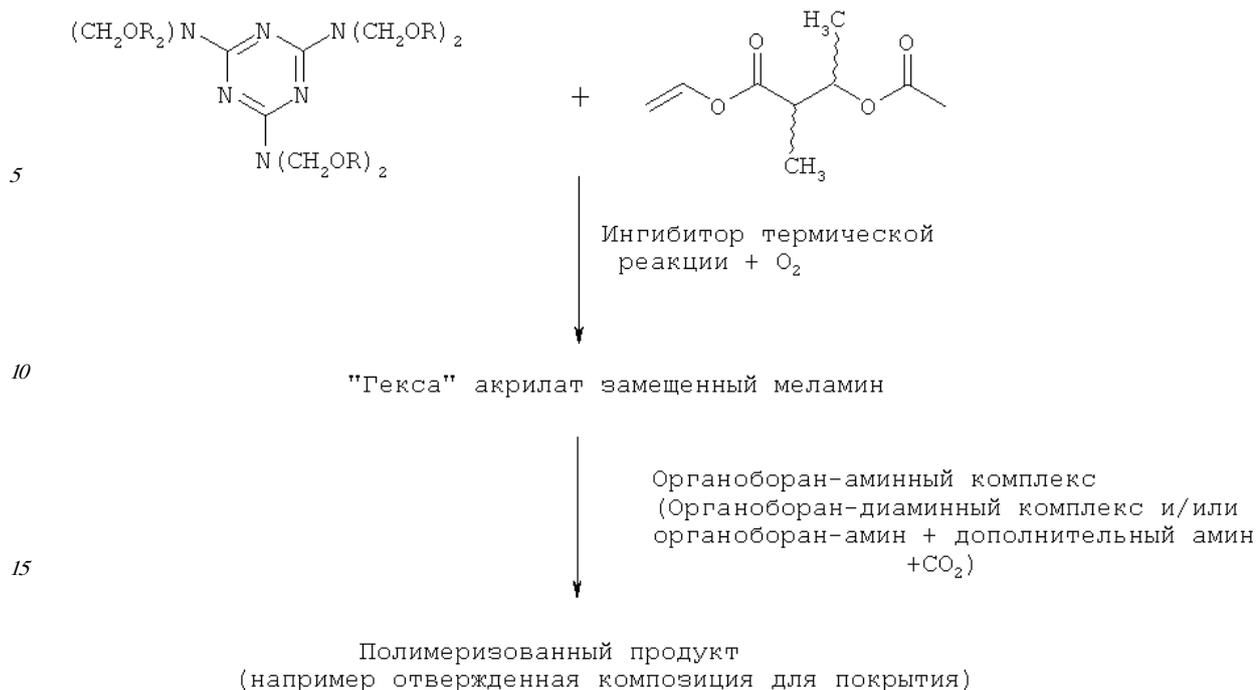
10 Если твердые частицы включают функциональные группы, добавки, такие как вещества для обработки подложки или примеси, которые по своей природе являются реакционно-способными по отношению к аминам, могут потребовать подходящих предосторожностей для предотвращения преждевременного распада связанного органоборан-аминного комплекса. Твердые частицы, включающие амин-реакционно-способные вещества, могут быть очищены или нейтрализованы перед присоединением органоборан-аминного комплекса. В качестве альтернативы присоединение органоборан-аминного комплекса может проводиться в бескислородной среде.

Органоборан-аминный комплекс может быть использован в любом количестве для получения композиции. Обычно органоборан-аминный комплекс применяется в 20 количестве, равном от 0.01 до 95, чаще от 0.1 до 80, еще чаще от 0.1 до 30, еще чаще от 1 до 20, и еще чаще от 1 до 15, и наиболее часто от 2 до 5 массовых долей на 100 массовых долей композиции. Количество органоборан-аминного комплекса зависят от молекулярной массы и функциональности органоборан-аминного комплекса и присутствия других компонентов в композиции, например наполнителей.

25 Органоборановый инициатор настоящего изобретения может быть синтезирован хорошо известными методиками гидроборирования. Один из путей синтеза включает реакцию диэтилборана в тетрагидрофуране с алкеновыми соединениями, у которых двойные связи на концах. Известно, что такие реакции обычно могут дать смесь 30 продуктов, полученных из-за добавления бора либо к  $\alpha$ -предпоследнему положению, либо к  $\beta$ -концевому положению углерода двойной связи. Следует понимать, что  $\beta$ -продукт или смесь  $\alpha$ - и  $\beta$ -продуктов также может быть включена в органоборановый инициатор.

В различных вариантах выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для радикальной полимеризации и передач цепи. В различных вариантах 35 выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для полимеризации радикально полимеризуемого соединения с образованием димеров, олигомеров, форполимеров, полимеров, сополимеров, блок-полимеров, звездообразных полимеров, привитых сополимеров, статистических сополимеров и/или их комбинаций, которые могут либо не могут сохранять способность к дальнейшей радикальной 40 полимеризации.

В одном варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для полимеризации замещенного меламин и акрилата. Пример такой полимеризации показан ниже:



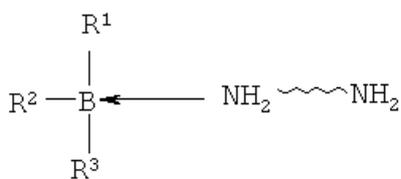
В альтернативном варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для полимеризации дополнительного продукта от реакции между гидроксикарилатными мономерами, такими как гидроксиэтил акрилат (HEA) и/или гидроксипропил акрилат (HPA), и мульти-функциональным изоциануратом, таким как изофорондиизоцианатный тример, гексаметилендиизоцианатный тример и т.д. В другом варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для полимеризации изоциануратакрилатного мономера и функционального мультигидрокси или аминомономера, как, например, три-метилолпропан, пентаэритритол, ди-этилен-три-амин и т.п. В еще другом варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс применяется для полимеризации глицидилметакрилата. Также предполагается, что акрилатные мономеры могут сначала вступить в реакцию с замещенным меламинам, изоциануратом или схожим мультифункциональным веществом для образования промежуточного мультиакрилатного продукта, который затем может быть отвержден в поперечно-сшитую композицию для покрытия без УФ, другого излучения или дополнительного нагрева.

Как изначально было описано выше, термин "свободные аминогруппы" относится к любой аминогруппе, которая (1) доступна для дальнейшей реакции и (2) не связана координационной связью (например, семиполярной или координационной ковалентной связью) с органоборановым инициатором. Следует понимать, что термин "свободный амин" и "свободная аминогруппа" могут использоваться здесь взаимозаменяемо. Свободная аминогруппа может быть первичным или вторичным амином или может быть аммиаком, как описано выше. Обычно свободная аминогруппа является первичным амином. В одном варианте выполнения изобретения свободные аминогруппы встречаются в органоборан-аминном комплексе, когда амин комплекса является ди-, три-, тетра- или полифункциональным. Например, органоборан-аминный комплекс может включать первую аминогруппу, которая связана координационной связью с органоборановым инициатором, а также может включать одну или более дополнительных аминогрупп, которые не связаны координационной связью. Эти дополнительные аминогруппы могут служить как свободные аминогруппы, описанные выше.

В одном варианте выполнения изобретения композиция включает дополнительный амин для обеспечения источника свободного амина. Следует понимать, что источником свободного амина необязательно является дополнительный амин, источником свободного амина может быть "несвязанный" амин органоборан-аминного комплекса, как описано выше. Дополнительный амин отличается от любого амина органоборан-аминного комплекса тем, что дополнительный амин не является частью органоборан-аминного комплекса как связанного, так и несвязанного. Однако дополнительный амин может быть химически идентичным амину, который является частью органоборан-аминного комплекса. В качестве альтернативного варианта дополнительный амин может отличаться от амина, являющегося частью органоборан-аминного комплекса.

Обычно дополнительный и/или свободный амин способствуют реакции образования карбаминового цвиттериона. Другими словами, дополнительный и/или свободный амин может реагировать с диоксидом углерода для образования карбаминового цвиттериона, как подробно описано ниже. Обычно дополнительный амин не включается в композицию, если амин органоборан-аминного комплекса является ди-, три- или полифункциональным. В данном случае дополнительные аминокетильные группы (ди-, три- и т.д.) органоборан-аминного комплекса действуют в качестве свободных аминокетильных групп, так что дополнительный амин не требуется. Однако, даже если амин органоборан-аминного комплекса является ди-, три- или полифункциональным, дополнительный амин может все же быть включенным. Дополнительный и/или свободный амин обычно является первичным амином, но может быть и вторичным амином или комбинацией первичного и вторичного аминов. В одном варианте выполнения изобретения дополнительный амин является аммиаком. В еще одном варианте выполнения изобретения дополнительный амин выбирается из группы аммиака, метиламина, этаноламина или 2-аминоэтанола, пропиламина, 2-пропиламина, тризамина, диметиламина, метилэтанолламина или 2-(метиламино)этанола, гексиламина, гептиламина, бензиламина, метоксипропиламина, цистеамина, азиридина, азетидина, пирролидона, пиперидина, диметилэтанолламина (ДМЭА) или 2-(диметиламино)этанола и их комбинаций. Дополнительный и/или свободный амин обычно включен в композиции в стехиометрическом соотношении около 1:1 с органоборан-аминным комплексом (т.е. со связанным амином органоборан-аминного комплекса). Не имея желания ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что стехиометрический избыток дополнительного и/или свободного амина поддерживает механизм, который конкурирует с механизмами, представленными на Фигурах 1-3, и за счет этого конкурирует с процессом диссоциации органоборан-аминного комплекса. Другими словами, если существует стехиометрический избыток дополнительного и/или свободного амина, то может возникнуть протонный перенос между свободными аминами без участия органоборан-аминного комплекса и соединения карбаминовокислотного типа. Однако стехиометрический избыток дополнительного и/или свободного амина может быть использован в данном изобретении специалистом в данной области техники. В дополнительных вариантах выполнения изобретения дополнительный и/или свободный амин включен в различных стехиометрических соотношениях к диоксиду углерода, например 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 и т.д. Обычно предпочтительным является стехиометрический избыток диоксида углерода.

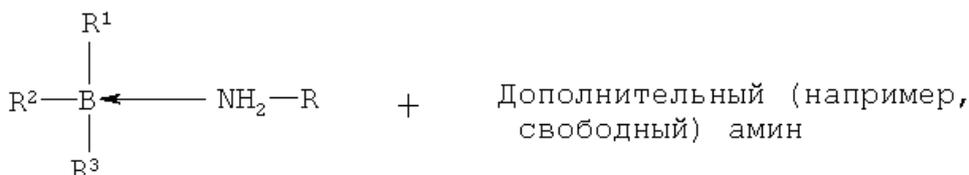
В одном варианте выполнения изобретения органоборановый инициатор блокируется диаминым блокирующим агентом, где один конец блокирующего агента соединен с органобораном, а другой конец функционирует как свободный амин, что показано ниже:



5

В другом варианте выполнения изобретения органоборановый инициатор блокируется монофункциональным аминным блокирующим агентом, где аминовый конец блокирующего агента связан с органобораном. В данном варианте выполнения изобретения свободный амин так же независимо присутствует. Этот свободный амин является первичным или вторичным амином и предпочтительно является "диоксид углерода - фильным". Неограничивающий пример представлен ниже:

10



15

В еще одном варианте выполнения изобретения органоборановый инициатор блокируется диаминофункциональным аминным блокирующим агентом, где один конец блокирующего агента связан с органобораном, а другой конец функционирует как свободный амин. В данном варианте выполнения изобретения дополнительный амин так же независимо присутствует отдельно от свободной аминогруппы, которая является частью органоборан-аминного комплекса, но не связан с органоборановым инициатором. Второй свободный амин является первичным или вторичным амином и предпочтительно является "диоксид углерода - фильным". Этот вариант выполнения изобретения представлен ниже:

20



25

Также предполагается, что органоборановый инициатор может быть таким, как описано в предварительной патентной заявке, озаглавленной «Method Of Forming A Cured Coating Composition On An Automobile Component», которая подана в один день с настоящей международной заявкой и зарегистрирована у патентного поверенного под номером IN-6484.

30

В альтернативном варианте выполнения изобретения способ исключает одновременное применение (1) органоборанового инициатора, заблокированного диаминофункциональным аминным блокирующим агентом, и (2) дополнительного амина. Как первоначально было описано выше, в данном варианте выполнения изобретения стехиометрическое отношение свободного амина к связанному амину органоборан-аминного комплекса составляет примерно 1:1.

35

В различных других вариантах выполнения изобретения, может использоваться субстехиометрическое (молярное) отношение дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу (например к (связанному) амину органоборан-аминного комплекса). В данных вариантах выполнения изобретения неожиданным и неочевидным для авторов стало то, что композиция, включающая субстехиометрические соотношения дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу (например, используя  $RNH_2:BR_3$ ), демонстрирует улучшенные отверждающие

40

45

свойства, одновременно проявляя уменьшенную пирофорность. В одном варианте выполнения изобретения субстехиометрическое соотношение дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу составляет от 0.5:1 до 1:1. В другом варианте выполнения изобретения субстехиометрическое соотношение дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу составляет 0.6-0.85:1. В еще одном варианте выполнения изобретения субстехиометрическое соотношение дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу составляет от 0.7 до 0.8:1. В другом варианте выполнения изобретения субстехиометрическое соотношение дополнительного и/или свободного амина к органоборан-аминному комплексу меньше чем около 1:1. Также следует понимать, что органоборан-аминный комплекс и дополнительный и/или свободный амины данных вариантов выполнения изобретения не имеют особых ограничений и могут быть любыми приемлемыми в данной области техники.

В каждом из трех вышеописанных вариантов выполнения изобретения требуется молярное соотношение диоксида углерода к свободным аминок группам, по меньшей мере, 1:1. Аналогично, также требуется молярное соотношение диоксида углерода к общему количеству свободных и связанных аминов (т.е. аминов, связанных с органоборановым инициатором), по меньшей мере, 1:2. Как описано выше, предпочтительным является стехиометрическое соотношение свободного амина к связанному амину органоборан-аминного комплекса около 1:1.

Вдобавок к вышеописанным соединениям композиция может также включать одну или более добавок. Одна или несколько добавок могут быть выбраны из группы, состоящей из выравнивающих агентов, растворителей, поверхностно-активных веществ (ПАВ), наполнителей, растворителей, стабилизаторов, пластификаторов, пеногасителей, смачивающих добавок, катализаторов, средств контроля реологических свойств, пигментов, фотосинергистов, усилителей адгезии, диспергирующих средств для пигментов, добавок, обеспечивающих текучесть, полимеров с кислотными функциональными группами, дополнительных полимеров, катализаторов и их комбинаций. Неограничивающие примеры подходящих растворителей включают растворители с высокими растворимостями диоксида углерода, такие как бутил-, амил- и этилацетаты, и их комбинации. Конечно, также могут использоваться другие растворители. Неограничивающие примеры подходящих ПАВ включают Surfynol® Surfactants, доступный для приобретения у Air Products and Chemicals, Inc. of Allentown, PA. Неограничивающие примеры подходящих пластификаторов включают Coroc® Acrylic Plasticizer Resins, доступный для приобретения у Cook Composites and Polymers of St.Louis, MO.

Одна или несколько добавок также могут включать катализатор для ускорения отверждения. Такие катализаторы, широко известные в области техники, могут включать в качестве неограничивающих примеров п-толуолсульфоновую кислоту, динонилнафталиндисульфоновую кислоту, додецилбензолсульфоновую кислоту, фенил кислый фосфат, монобутилмалеат, бутил фосфат, сложный гидроксифосфатный эфир и их комбинации. Обычно кислоты, мешающие органоборан-аминному комплексу, не допускаются к применению. Тем не менее предполагается, что такие кислоты могут использоваться. Другие катализаторы, которые могут быть применимы в композиции, включают в качестве неограничивающих примеров льюисовские кислоты, соли переходных металлов, такие как соли цинка или соли олова, и их комбинации. Катализатор может быть блокированным, неблокированным или частично блокированным. Катализатор может быть блокированным или частично

блокированным амином или другим подходящим блокирующим агентом, как, например, модифицирующим оксиран веществом. Катализатор в случае его наличия предпочтительно включен в количестве от 0.1 до 1.2, более предпочтительно от 0.1 до 0.9 и наиболее предпочтительно от 0.2 до 0.7 массовых долей на 100 массовых долей композиции.

Если композиция включает растворитель в качестве одной или более добавки, растворитель может быть любым из известных в данной области техники, включая воду, и может не содержать опасных загрязнителей воздуха (НАР). В одном варианте выполнения изобретения растворитель включает полярный органический растворитель. В другом варианте выполнения изобретения растворитель включает полярный алифатический растворитель. В дополнительном варианте выполнения изобретения растворитель включает полярный ароматический растворитель. В еще одном варианте выполнения изобретения растворитель выбирается из группы кетона, сложного эфира, ацетата, апротонного амида, апротонного сульфоксида, апротонного амина и их комбинаций. Неограничивающие примеры пригодных растворителей включают метил этил кетон, метил пропил кетон, метил изобутил кетон, м-амил ацетат, этиленгликоль бутил эфир-ацетат, пропилен гликоль монометиловый эфир ацетат, ксилен, N метилпирролидон, 2-этилгексанол, н-бутанол, дипропилен гликоль метиловый эфир, растворитель SC 150, доступный для приобретения у Exxon Mobil of Irving, TX, нефту, тяжелую нефту, этил этоксипропионат, бутилгликоль ацетат, бутилгликоль, смеси ароматических углеводородов, такие как Aromatic 100, бутиловый спирт, этил ацетат, бутил ацетат, бутиловый спирт, пропиленгликоль монометиловый эфир ацетат, дипропиленгликоль пропиловый эфир, уайт-спирит, 2-бутоксизтанол, дипропиленгликоль монометиловый эфир, дибутиловый эфир, 2-этилгексанол и их комбинации. Растворитель в случае присутствия обычно включен в количестве до 60, чаще в количестве от 5 до 50, и наиболее часто в количестве от 10 до 40 массовых долей на 100 массовых долей композиции.

Кроме того, одна или более добавок может включать пигмент. Когда, например, композиция применяется в качестве первого слоя покрытия, пигмент может включать органические и/или неорганические соединения, красящие материалы, наполнители, металлические и/или неорганические чешуйчатые материалы, например чешуйчатая слюда или алюминий, и их комбинации. Неограничивающие примеры подходящих пигментов включают сажевый пигмент, диоксид титана и другие неорганические красящие пигменты, такие как оксид железа, желтый хром, молибдатный оранжевый, желтый титан, желтый титанат никеля, зеленый хром и т.п. Пигмент в случае присутствия обычно включен в количестве до 60, чаще в количестве от 5 до 50 и наиболее часто в количестве от 10 до 40 массовых долей на 100 массовых долей композиции.

Кроме того, одна или более добавок может включать выравнивающий агент. Выравнивающий агент может включать в качестве неограничивающих примеров винил-акриловые сополимеры и т.п. Выравнивающий агент в случае присутствия включен в количестве до 20, чаще в количестве от 1 до 10 и наиболее часто в количестве от 2 до 5 массовых долей на 100 массовых долей композиции.

В качестве альтернативного варианта одна или более добавок могут включать стабилизатор. Стабилизатор может включать светостабилизаторы в виде стерически затрудненных аминов (HALS). HALS в случае присутствия могут включать любые известные в данной области техники. Предпочтительно, HALS в случае присутствия имеют молекулярную массу менее 300 г/моль и более предпочтительно менее 260 г/моль. Иллюстрирующими неограничивающими примерами коммерчески доступных

HALS, которые подходят для применения в настоящем изобретении, включают Sanduvor<sup>®</sup> 3058, доступный для приобретения у Sandoz LTD. Corporation of Basel, Switzerland, и Tinuvin<sup>®</sup> 123, 292 и 384, доступные для приобретения у Ciba-Geigy Corporation в Ardsley, NY. Стабилизатор в случае присутствия включен в количестве до 20, чаще в количестве от 1 до 10 и наиболее часто в количестве от 2 до 5 массовых долей на 100 массовых долей композиции.

Возвращаясь к самому способу, он включает стадию введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и дополнительного амина на подложку для образования композиции. Органоборан-аминный комплекс, радикально полимеризуемое соединение и дополнительный амин могут быть внесены на подложку отдельно друг от друга, совместно или в различных комбинациях. Стадия введения может включать любой способ нанесения, известный в данной области техники. Подходящие способы нанесения включают в качестве неограничивающих примеров нанесение покрытия распылением, нанесение покрытия погружением, нанесение покрытия с помощью валика, нанесение покрытия наливом, электростатическое распыление и их комбинации. В одном варианте выполнения изобретения органоборан-аминный комплекс, радикально полимеризуемое соединение и дополнительный амин наносятся на подложку при помощи электростатического распыления для экструзионного покрытия.

В различных вариантах выполнения изобретения подложка в дальнейшем обозначает реактор или сосуд. Реактор и/или сосуд могут иметь размеры лабораторного или промышленного уровня. Обычно, когда подложка обозначает реактор и/или сосуд, радикально полимеризуемое соединение полимеризуется в реакторе или сосуде. После формирования радикально полимеризованное соединение далее может использоваться по выбору специалиста в данной области техники. В одном варианте выполнения изобретения полимеризованное соединение после формирования в реакторе наносится на автомобильную комплектующую.

В качестве альтернативного варианта подложка может означать саму комплектующую автомобиля. Автомобильной комплектующей может быть дверь, капот, крыша, обшивка и т.д., и т.п. В данном варианте выполнения изобретения способ обычно включает формирование композиции для покрытия и полимеризацию радикально полимеризуемого соединения на автомобильной комплектующей, а не в сосуде или реакторе. Однако, как описано выше, способ не ограничен таким вариантом выполнения изобретения.

В одном варианте выполнения изобретения подложка является листом органического или неорганического материала, например углеродного волокна, сталью, алюминием и т.п. Подложка может быть покрытой или непокрытой, обработанной или необработанной и их комбинациями. В альтернативном варианте выполнения изобретения подложка может включать стальные и/или полученные прессованием автомобильные детали. В другом варианте выполнения изобретения подложка обозначает автомобильную комплектующую. В еще одном варианте выполнения изобретения подложка включает обшивку автомобильного кузова и предпочтительно является загрунтованной или с гальваническим покрытием.

В способе согласно изобретению органоборан-аминный комплекс диссоциирует (т.е. распадается на составляющие) для освобождения органоборанового инициатора от амина, как подробно описывается выше. Органоборан-амин диссоциирует в композиции для покрытия посредством образования in-situ карбаминового цвиттериона. Термин "in-situ" относится к образованию карбаминового цвиттериона в композиции для

покрытия. Карбаминовый цвиттерион обычно образуется в результате реакции диоксида углерода и свободных аминогрупп (которые являются несвязанными как часть органоборан-аминного комплекса или как часть дополнительного амина), присутствующих в композиции. Соответственно, способ изобретения также включает стадию введения диоксида углерода в композицию для покрытия (на подложке) в молярном отношении, по меньшей мере, 1:1 диоксида углерода к свободным аминогруппам, присутствующим в композиции. Чаще диоксид углерода вводится в композицию для покрытия (на подложке) в молярном отношении, по меньшей мере, 1:2 к общему количеству свободных и связанных аминов, присутствующих в композиции. Обычно используются большие стехиометрические избытки (>10:1) углеродного диоксида к свободным аминогруппам и/или к общему количеству свободных и связанных аминов. В одном варианте выполнения изобретения стадия введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина происходит одновременно со стадией введения диоксида углерода. В данном варианте выполнения изобретения диоксид углерода может начать реагировать со свободными аминогруппами для образования карбаминового цвиттериона, до того как органоборан-аминный комплекс, радикально полимеризуемое соединение и дополнительный амин окажутся на подложке. В еще одном варианте выполнения изобретения стадия введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина проводится до стадии введения диоксида углерода. Следует понимать, что диоксид углерода может быть добавлен к одному или более из органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и дополнительного амина независимо от композиции, так что когда вещества объединяются, тогда диоксид углерода вводится в композицию.

Стадия введения диоксида углерода в композицию дополнительно может означать позволение проникновения диоксида углерода в композицию из атмосферы, введение диоксида углерода в композицию, распыление диоксида углерода над композицией или комбинации этих значений. Обычно композиция на подложке размещается в атмосфере диоксида углерода таким образом, что диоксид углерода проникает в композицию. В одном варианте выполнения изобретения стадия введения диоксида углерода дополнительно означает распыление диоксида углерода из сопла пистолета-распылителя, например ударного пистолета-распылителя. Сопло и ударный пистолет-распылитель могут быть любыми известным в области техники. В еще одном варианте выполнения изобретения стадия введения диоксида углерода дополнительно обозначает подвергание композиции действию атмосферы диоксида углерода в газовом вместилище, как описано в патентной заявке, озаглавленной System And Method For Curing A Composition, поданной в один день с настоящей заявкой под номером US 61/220,929.

В качестве альтернативного варианта стадия введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина дополнительно может означать распыление органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и дополнительного амина на подложку. В данном варианте выполнения изобретения стадия введения диоксида углерода дополнительно означает распыление диоксида углерода при помощи сопла пистолета-распылителя. Также в данном варианте выполнения изобретения стадия распыления диоксида углерода дополнительно означает формирование органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина с диоксидом углерода, по мере того как органоборан-аминный комплекс, радикально полимеризуемое соединение и необязательно амин распыляются.

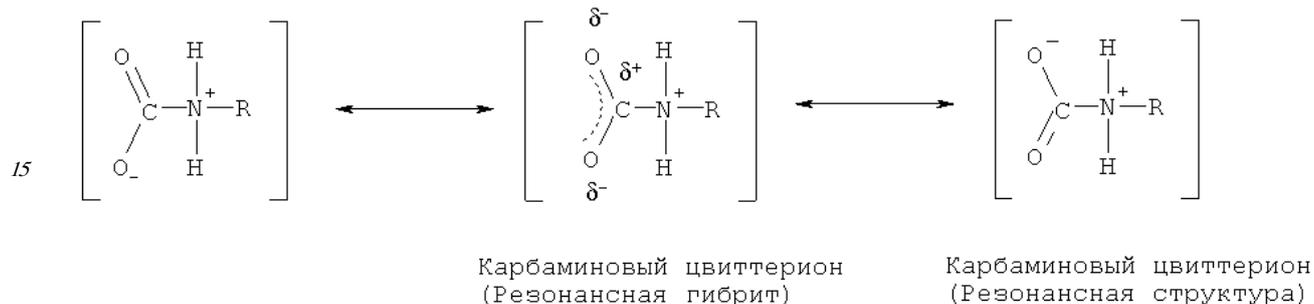
Диоксид углерода, применяемый в данном изобретении, обычно является газообразным, но также может быть сверхкритической жидкостью. Кроме того, диоксид углерода может происходить из сухого льда, из сверхкритической жидкости, или он может быть выделен из газообразных продуктов горения, выделяемых на  
5 углесжигающих электростанциях. В одном варианте выполнения изобретения газ низкого давления (~1 бар), полученный в результате сгорания угля, может служить в качестве источника диоксида углерода. В других вариантах выполнения изобретения диоксид углерода поставляется из газовых баллонов, включающих регуляторы, как побочный продукт вспомогательной химической реакции, как побочный продукт  
10 биологического процесса, как побочный продукт производственного процесса, из генератора диоксида углерода, как побочный продукт сгорания природного газа, как побочный продукт газификации угля, как побочный продукт различных углеродсодержащих источников топлива, из потоков газообразных продуктов горения, например устраняемых потоков газообразных продуктов горения, или их комбинаций.

15 Не имея желаяния ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что одиночная свободная аминогруппа реагирует с одиночной молекулой диоксида углерода посредством механизма, изображенного на Фигуре 1, для образования карбаминового цвиттериона, как подробнее описано ниже. Соответственно, требуется, по меньшей мере, молярное соотношение 1:1 диоксида углерода к свободным аминогруппам.  
20 Конечно, диоксид углерода может присутствовать в молярном избытке по отношению к свободным аминогруппам. В различных вариантах диоксид углерода присутствует в молярном отношении от более чем, по меньшей мере, 2:1 до около 10:1 по отношению к свободным аминогруппам. В других вариантах выполнения изобретения диоксид углерода присутствует в молярном отношении от более чем около 10:1 до около 1000:1  
25 по отношению к свободным аминогруппам. В еще других вариантах выполнения изобретения диоксид углерода присутствует в молярном отношении более чем 1000:1 по отношению к свободным аминогруппам. Обычно желательно иметь стехиометрический избыток диоксида углерода. Любой стехиометрический избыток диоксида углерода может быть легко восстановлен и повторно использован, тем самым  
30 снижая выбросы и загрязнение.

Способ данного изобретения также включает стадию реакции диоксида углерода со свободными аминогруппами для образования карбаминового цвиттериона *in-situ*, тем самым формируя радикал. Более конкретно, как только карбаминовый цвиттерион образуется *in-situ*, органоборан-аминный комплекс диссоциирует, тем самым формируя  
35 радикал. Не имея желаяния ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что карбаминовый цвиттерион выступает в роли деблокирующего агента и источника протона (H+) и вступает в реакцию со связанным амином органоборан-аминного комплекса, тем самым разъединяя (диссоциируя) органоборан-аминный комплекс на органоборановый инициатор и продукт реакции амина и карбаминового цвиттериона.  
40 Хотя точный механизм диссоциации органоборан-аминного комплекса неизвестен, один из возможных механизмов представлен на Фигуре 1. В качестве альтернативного варианта протон из карбаминового цвиттериона может переноситься к свободной аминогруппе или воде, тем самым формируя кислотные соединения, которые присоединяют протон к связанному амину органоборан-аминного комплекса, вызывая  
45 диссоциацию, как представлено на Фигуре 2. Также предполагается, что протон может переноситься от атома азота карбаминового цвиттериона к атому кислорода карбаминового цвиттериона, тем самым образуя нестабильное соединение "типа карбаминовой кислоты", которое протонирует связанный амин органоборан-аминного

комплекса, вызывая диссоциацию, как представлено на Фигуре 3.

Не имея желания ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что карбаминный цвиттерион формируется посредством механизма, представленного на Фигуре 1, как было упомянуто выше. Другими словами, одна из неподеленных пар электронов свободного амина вступает в реакцию с атомом углерода диоксида углерода, заставляя электронную пару одной из связей C=O переместиться к атому кислорода, тем самым формируя карбаминный цвиттерион, который несет общий суммарный заряд, равный 0, но при этом несет позитивные и негативные заряды различных атомов. Относительно данного способа полагают, что карбаминный цвиттерион имеет следующие конфигурации:



20 В дополнение к стадиям, описанным выше, способ может также включать стадию введения второго газа в композицию и/или на подложку. Второй газ может быть диоксидом серы. Второй газ может быть введен любым способом, описанным выше относительно стадии введения диоксида углерода. Не имея желания ограничиваться какой-либо конкретной теорией, полагают, что второй газ может вступать в реакцию со свободными аминогруппами посредством схожих с диоксидом углерода механизмов.

25 Способ также включает стадию полимеризации радикально полимеризуемого соединения, используя радикал. В одном варианте выполнения изобретения стадия полимеризации дополнительно означает полимеризацию при температуре от  $-78^{\circ}\text{C}$  до  $35^{\circ}\text{C}$ . В другом варианте выполнения изобретения стадия полимеризации дополнительно означает полимеризацию при температуре от  $20^{\circ}\text{C}$  до  $30^{\circ}\text{C}$ . В еще одном варианте выполнения изобретения стадия полимеризации дополнительно означает полимеризацию приблизительно при комнатной температуре. В качестве альтернативного варианта способ может включать стадию подачи тепла и/или облучения композиции и/или радикально полимеризуемого соединения для полимеризации радикально полимеризуемого соединения. Стадия полимеризации радикально полимеризуемого соединения может дополнительно означать реакции полимеризации/поперечного сшивания для образования отвержденной композиции для покрытия (например, пленки) на автомобильной комплектующей.

35 Стадия полимеризации, использующая радикал, может дополнительно означать полимеризацию путем свободно-радикальной полимеризации. Механизм свободно-радикальной полимеризации хорошо известен в данной области техники и обычно включает три стадии: инициацию, рост и терминацию. Этапы инициации и роста в общих чертах изображены на Фигуре 4. Обычно, как уже описано выше, реакция гомолитического замещения происходит между триплетным кислородом и органиборановым инициатором, тем самым формируя алкильный радикал ( $\text{R}\bullet$ ), который вступает в реакцию с кислородом и/или радикально полимеризуемым соединением и образует радикал. Алкильный радикал ( $\text{R}\bullet$ ) обычно удлиняет растущую полимерную цепь посредством дополнительных гомолитических реакций радикально полимеризуемого соединения и любого второго, третьего или дополнительного

радикально полимеризуемого соединения, как показано на Фигуре 4. Стадия терминации может включать реакцию сочетания, в которой два вида радикалов реагируют друг с другом, образуя единственную молекулу. В качестве альтернативного варианта может происходить диспропорционирование цепи, когда два радикала встречаются и обмениваются протонами.

В одном варианте выполнения изобретения способ также включает стадию ограничения количества вводимого в композицию кислорода, т.к. полагают, что присутствие кислорода в композиции для покрытия может ингибировать формирование радикалов из-за образования менее реакционных видов радикалов, что ингибирует полимеризацию. Схожим образом способ также может включать стадию ограничения количества кислорода, вводимого на подложку (т.е. на поверхность подложки), чтобы свести к минимуму поверхностное ингибирование кислородом. Кислород может быть введен на подложку и/или в композицию в молярном отношении от 1:1 до 5:1 по отношению к органоборановому инициатору. В других вариантах выполнения изобретения кислород присутствует в композиции и/или на подложке в количестве от 0.5 до 5 массовых долей на 100 массовых долей диоксида углерода.

В еще одном варианте выполнения изобретения способ дополнительно включает стадию нанесения гальванического покрытия на подложку (например, комплектующую автомобиля) первой композицией. Процесс нанесения гальванического покрытия и композиции, применяемые для нанесения гальванического покрытия на подложку, хорошо известны в данной области техники. Таким образом, стадия нанесения гальванического покрытия в данном изобретении может быть завершена, используя любые методики, известные в данной области техники. Схожим образом первая композиция, которая используется для нанесения гальванического покрытия на подложку, может быть любой из известных в данной области техники, подходящей для нанесения гальванического покрытия и может включать в качестве неограничивающих примеров эпоксидные смолы, амины, изоцианаты и их комбинации. В дополнительном варианте выполнения изобретения стадия нанесения композиции для покрытия на подложку дополнительно означает нанесение композиции для покрытия на первую композицию на комплектующей автомобиля. В данном варианте выполнения изобретения первая композиция наносится на подложку посредством стадии нанесения гальванического покрытия, описанной выше.

В других вариантах выполнения изобретения способ включает одну или более стадий нанесения композиции на подложку, нагрева подложки, применения облучения к подложке, сушки подложки и/или установки комплектующей автомобиля, включающей отвержденную композицию, на корпус автомобиля. В качестве альтернативного варианта стадия полимеризации радикально полимеризуемого соединения с применением радикала может происходить в отсутствие внешнего нагрева композиции для покрытия.

В альтернативном варианте выполнения изобретения способ также включает стадию восстановления, по меньшей мере, части диоксида углерода, используемого в способе. По меньшей мере часть диоксида углерода может быть восстановлена при помощи термически обратимой реакции карбаминового цвиттериона. Соответственно, стадия восстановления дополнительно может означать нагрев карбаминового цвиттериона для преобразования, по меньшей мере, части диоксида углерода, используемого в способе.

#### Примеры

Ряд композиций для покрытия (Композиции 1-8) создан и нанесен на подложки при помощи способа настоящего изобретения, как описано ниже. Характерно, что ни одна

из композиций 1-8 не включает фотоинициатор.

Формирование Композиции 1:

Композиция 1 формируется путем объединения 10.0 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.48 граммов триэтилборан цистеамина (TEB-CA) в качестве органоборан-аминного комплекса. Laromer UA 9061 является алифатическим уретановым акрилатом, коммерчески доступным у BASF Corporation.

Формирование Композиции 2:

Композиция 2 формируется путем объединения 10.04 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.99 граммов три-н-бутилборан цистеамина (TnBB-CA) в качестве органоборан-аминного комплекса.

Формирование Композиции 3:

Композиция 3 формируется путем объединения 10.03 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.53 граммов три-сек-бутилборан диаминопропана (TsBB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса.

Формирование Композиции 4:

Композиция 4 формируется путем объединения 9.94 граммов Laromer UA S061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.58 граммов триэтилборан диаминопропана (TEB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса.

Формирование Композиции 5:

Композиция 5 формируется путем объединения 9.97 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.54 граммов три-н-бутилборан диаминопропана (TnBB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса.

Формирование Композиции 6:

Композиция 6 формируется путем объединения 10.06 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.58 граммов три-н-бутилборан диаминопропана (TnBB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса. TnBB-DAP включает 6%-ный молярный избыток DAP.

Формирование Композиции 7:

Композиция 7 формируется путем объединения 10.06 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.57 граммов три-н-бутилборан диаминопропана (TnBB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса. TnBB-DAP включает 12% молярный избыток DAP.

Формирование Композиции 8:

Композиция 8 формируется путем объединения 10.15 граммов Laromer UA 9061 в качестве радикально полимеризуемого соединения и 0.50 граммов три-н-бутилборан диаминопропана (TnBB-DAP) в качестве органоборан-аминного комплекса. TnBB-DAP включает 0.75 молей DAP на каждый 1 моль TnBB, так что имеется молярный избыток TnBB и молярный дефицит DAP.

Нанесение Композиций на подложки:

После формирования каждая из Композиций индивидуально наносится на подложку (например металлическую обшивку с нанесенным на нее гальваническим слоем) для покрытия подложки. После нанесения каждая из Композиций размазывается планкой №4 или №8. Затем покрытые подложки помещаются в атмосферу диоксида углерода, где диоксид углерода присутствует в большом молярном избытке по отношению к свободным аминогруппам, присутствующим в Композициях. После помещения в атмосферу диоксида углерода Композиции подвергаются отверждению в течение 15-60 минут. По истечении 15-60 минут Композиции оцениваются визуально на предмет

видимого отверждения. Результаты вышеописанных оценок показывают, что каждая из Композиций 1-8 демонстрирует видимое отверждение.

#### Формирование и отверждение сравнительных примеров

Кроме того, образцы Композиций 1-8 также наносятся на подложки в отсутствие диоксида углерода в качестве сравнительных примеров способа изобретения. Более конкретно, данные подложки помещаются на атмосферный воздух, который включает диоксид углерода в молярном отношении менее чем 1:1 (~350 объемных частей на миллион) к свободным аминогруппам, присутствующим в Композициях. После помещения на атмосферный воздух Композиции подвергаются отверждению в воздушной атмосфере в течение нескольких дней. По истечении нескольких дней Композиции оцениваются визуально на предмет видимого отверждения. Результаты вышеописанных оценок показывают, что ни одна из Композиций 1-8 не проявляет видимое отверждение при выдержке на атмосферном воздухе из-за недостатка диоксида углерода, необходимого для настоящего изобретения.

Соответственно, сведения, данные выше, говорят о том, что способ настоящего изобретения эффективно полимеризует радикально полимеризуемые соединения и обеспечивает видимое отверждение композиций для покрытия на подложках. Кроме того, Композиции 1-8 отверждаются при помощи диоксида углерода, который нетоксичен и не классифицируется как опасный загрязнитель воздуха, тем самым делая этот способ безопасным для окружающей среды и позволяя применять данный способ на больших производственных предприятиях с минимальными выбросами и загрязнением. Вдобавок, диоксид углерода является недорогим и легкодоступным из-за усилий по введению оборотного использования, разработанных для снижения содержания парниковых газов и загрязнения окружающей среды. Более того, применение диоксида углерода сводит к минимуму поверхностное ингибирование кислородом при отверждении, тем самым повышая эффективность данного способа. Более того, применение диоксида углерода улучшает контроль над интенсивностью отверждения и позволяет применять однокомпонентные (1К) системы, снижающие продолжительность отверждения.

Изобретение было описано здесь иллюстративным образом, и следует понимать, что применяемая терминология имела целью показать сущность слов описания, нежели чем ограничить его. Возможно множество модификаций и вариаций настоящего изобретения в свете вышеописанных идей и изобретение можно осуществлять на практике иным образом, чем было конкретно описано.

#### Формула изобретения

1. Способ формирования композиции для покрытия, включающий стадии:

А. подачи органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина на подложку для формирования композиции для покрытия;

В. введения диоксида углерода в композицию для покрытия в молярном отношении, по меньшей мере, 1:1 диоксида углерода к свободным аминогруппам, присутствующим в композиции для покрытия;

С. реакции диоксида углерода со свободными аминогруппами для формирования *in-situ* карбаминового цвиттериона и диссоциации органоборан-аминного комплекса, тем самым формируя радикал; и

Д. полимеризации радикально полимеризуемого соединения с применением радикала необязательно в отсутствие внешнего нагрева или необязательно при температуре от

20°C до 30°C.

2. Способ по п.1, в котором подложка представляет собой комплектующую автомобиля и стадию полимеризации осуществляют путем полимеризации для отверждения композиции для покрытия на комплектующей автомобиля, при этом  
5 необязательно предусматривают стадию нанесения гальванического покрытия из первой композиции на комплектующую автомобиля, на которой формируют композицию для покрытия.

3. Способ по п.1 или 2, в котором молярное отношение свободных аминогрупп к амину органоборан-аминного комплекса составляет около 1:1, необязательно от около  
10 0,5:1 до 1:1 либо необязательно менее чем около 1:1.

4. Способ по п.1 или 2, в котором стадию реакции осуществляют путем реакции карбаминового цвиттериона со связанным амином органоборан-аминного комплекса, тем самым диссоциируя органоборан-аминный комплекс на органоборановый инициатор и продукт реакции амина и карбаминового цвиттериона.

5. Способ по п.1 или 2, в котором композиция для покрытия дополнительно содержит воду и стадию реакции осуществляют путем переноса протона от карбаминового цвиттериона к воде для образования кислотного соединения, которое протонирует  
15 связанный амин органоборан-аминного комплекса, вызывая диссоциацию органоборан-аминного комплекса.

6. Способ по п.1 или 2, в котором стадию реакции осуществляют путем переноса протона от атома азота карбаминового цвиттериона к атому кислорода карбаминового цвиттериона, тем самым формируя нестабильное соединение карбаминовокислотного типа, которое протонирует связанный амин органоборан-аминного комплекса, вызывая  
20 диссоциацию органоборан-аминного комплекса.

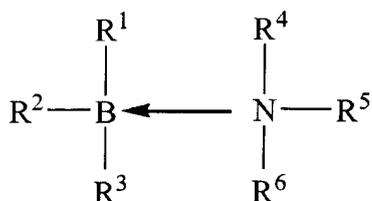
7. Способ по п.1 или 2, который дополнительно включает стадию ограничения количества кислорода, вводимого в композицию для покрытия, необязательно в молярном отношении от 1:1 до 5:1 к органоборану органоборан-аминного комплекса или необязательно в количестве от 0,5 до 5 массовых долей кислорода на 100 массовых  
25 долей диоксида углерода, присутствующего в композиции для покрытия.

8. Способ по п.1 или 2, в котором стадию введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина осуществляют распылением органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого  
30 соединения и необязательно амина на подложку.

9. Способ по п.1 или 2, в котором стадию введения диоксида углерода осуществляют распылением диоксида углерода из сопла пистолета-распылителя, при этом  
35 необязательно стадию распыления диоксида углерода осуществляют путем формирования органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина с диоксидом углерода, по мере того как органоборан-аминный комплекс, радикально полимеризуемое соединение и необязательно амин  
40 распыляют.

10. Способ по п.1 или 2, который дополнительно включает стадию введения второго газа к композиции для покрытия, при этом в качестве второго газа используют диоксид серы.

11. Способ по п.1 или 2, в котором органоборан-аминный комплекс имеет следующую  
45 формулу:



5

где каждый из  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  и  $R^6$  независимо выбирается из группы атома водорода, алкильной группы, алкоксигруппы, арилалкильной группы, алкиленовой

10

группы, их галогенированных гомологов и их комбинаций и при этом, по меньшей

мере, один из  $R^4$ ,  $R^5$  и  $R^6$  являются необязательно азот- или сера-функциональными.

12. Способ по п.1 или 2, в котором радикально полимеризуемое соединение выбирается из группы ненасыщенных акриловых и метакриловых эфирных смол, функциональных акриловых и метакриловых эфирных мономеров и их комбинаций.

15

13. Способ по п.1 или 2, в котором радикально полимеризуемое соединение присутствует в количестве от 50 до 80 массовых долей на 100 массовых долей композиции для покрытия и органоборан-аминный комплекс присутствует в количестве от 2 до 5 массовых долей на 100 массовых долей композиции для покрытия.

14. Способ по п.1 или 2, в котором стадию введения органоборан-аминного комплекса, радикально полимеризуемого соединения и необязательно амина проводят до или одновременно со стадией введения диоксида углерода.

20

15. Способ по п.1 или 2, в котором стадию введения диоксида углерода осуществляют путем воздействия на композицию для покрытия атмосферы диоксида углерода в газовом вместилище.

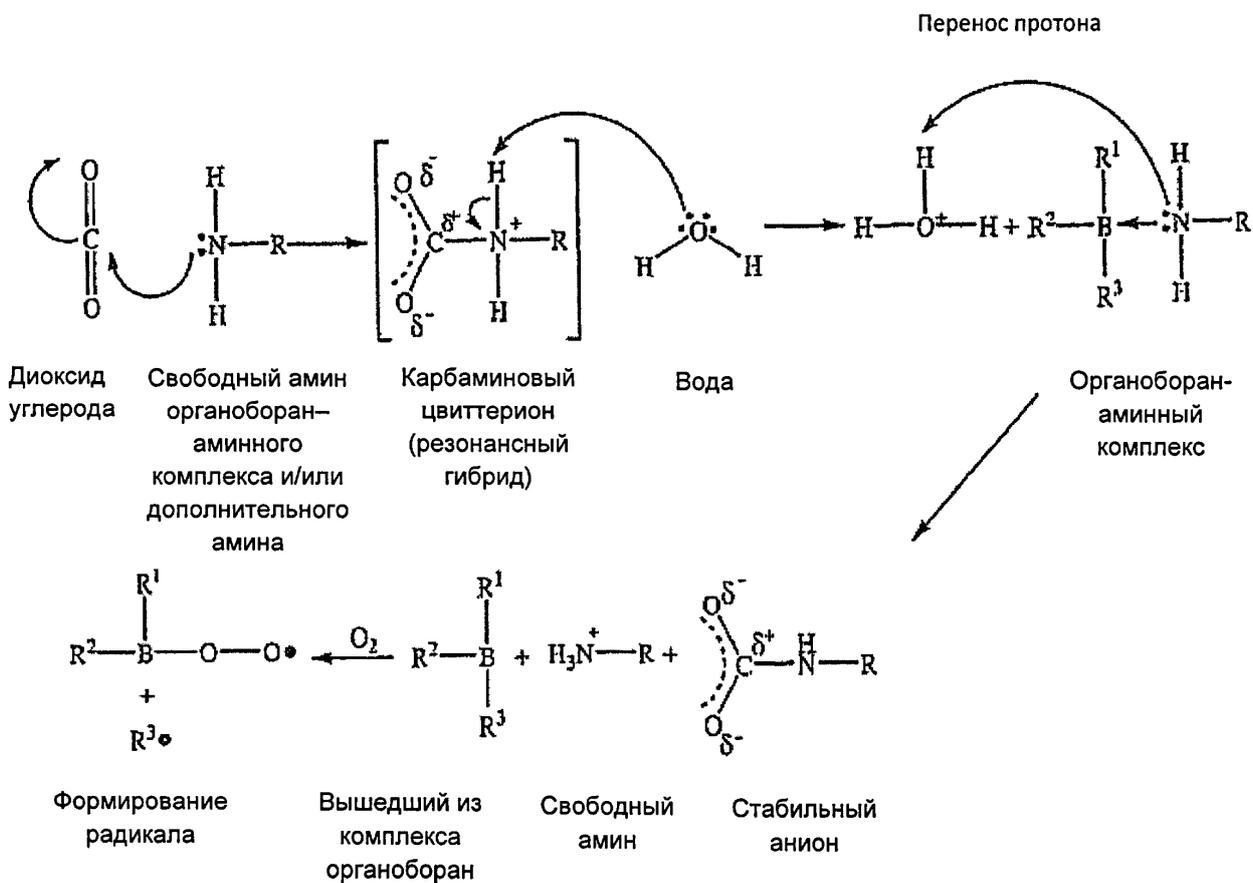
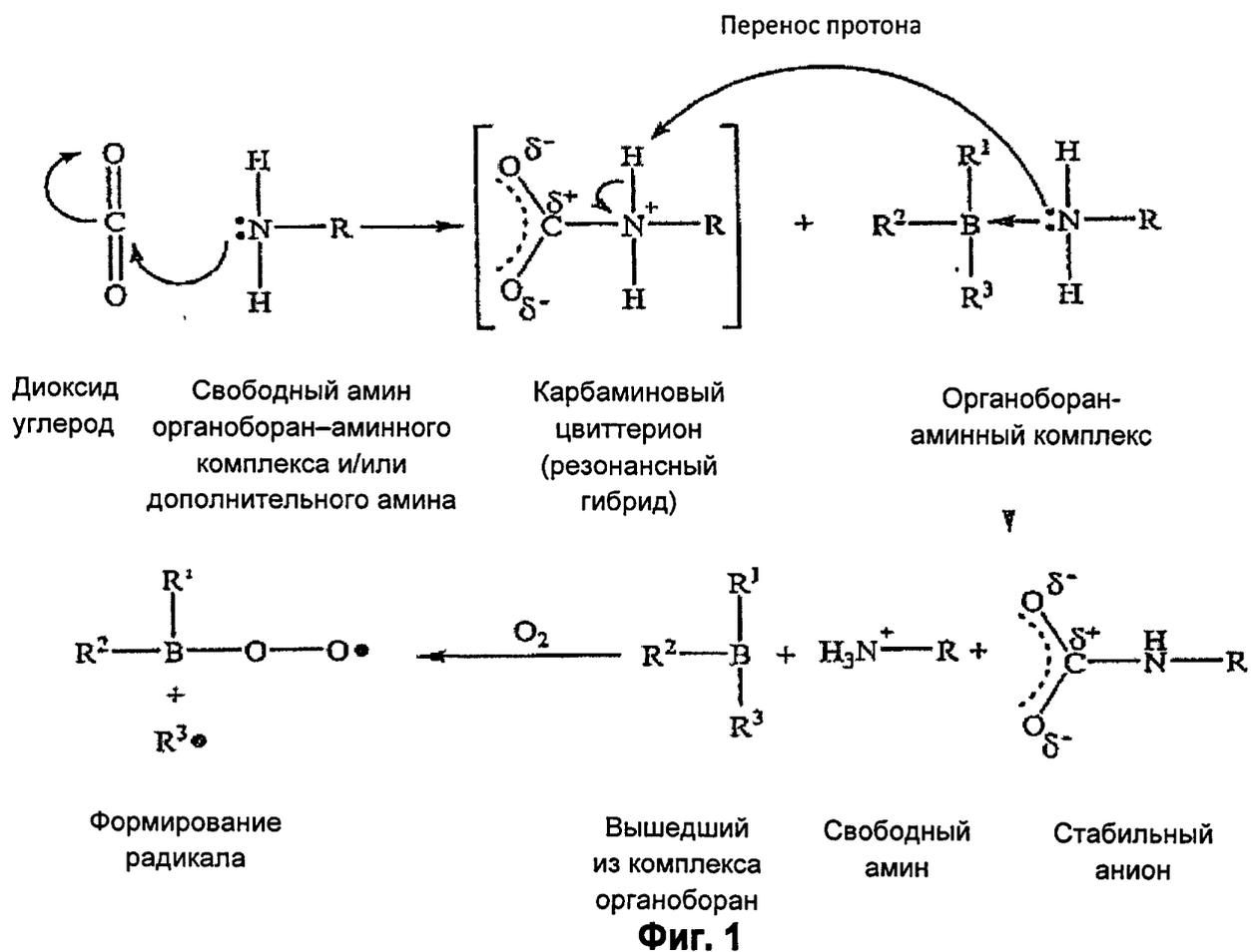
25

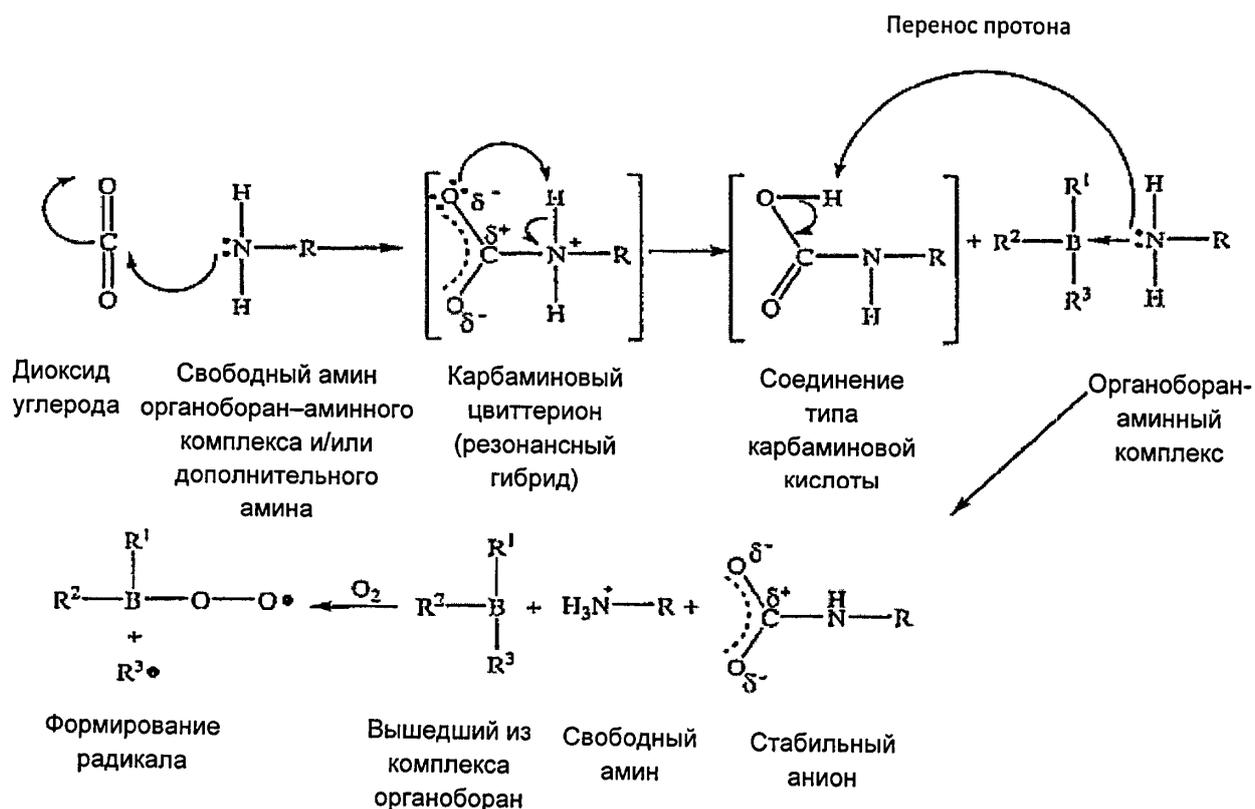
30

35

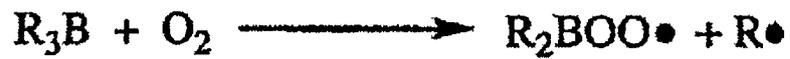
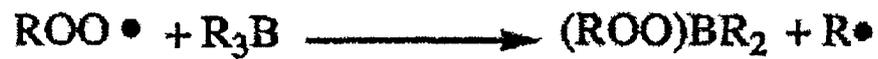
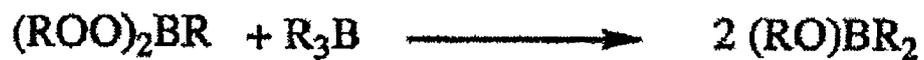
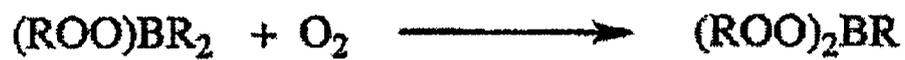
40

45





Фиг. 3

**Инициация радикала****Рост радикала****Возможные побочные реакции****Фиг. 4**