



## (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105874015 B

(45)授权公告日 2019.01.18

(21)申请号 201480071628.9

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021

(22)申请日 2014.12.19

代理人 牛海军

(65)同一申请的已公布的文献号

(51)Int.Cl.

申请公布号 CN 105874015 A

C09C 3/08(2006.01)

(43)申请公布日 2016.08.17

C09B 29/045(2006.01)

(30)优先权数据

61/921,644 2013.12.30 US

(56)对比文件

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

US 2006202158 A1,2006.09.14,

2016.06.29

CN 1163285 A,1997.10.29,

(86)PCT国际申请的申请数据

CN 1436206 A,2003.08.13,

PCT/US2014/071683 2014.12.19

CN 102196799 A,2011.09.21,

(87)PCT国际申请的公布数据

Sanchez C., et al..Applications of

W02015/102966 EN 2015.07.09

advanced hybrid organic-inorganic

(73)专利权人 3M创新有限公司

nanomaterials: from laboratory to market.

地址 美国明尼苏达州

『Chem. Soc. Rev.』.2011,

(72)发明人 马克·F·舒尔茨

A.D. Towns.Developments in azo

迈克尔·S·文德兰

disperse dyes derived from heterocyclic

diazo components.『Dyes and pigments』

.1999,

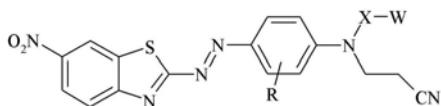
审查员 张雄辉

权利要求书2页 说明书22页

(54)发明名称

公开了包括经处理的填料的组合物,制备经处理的填料的方法,以及确定可固化聚合物树脂的固化度的方法。

(57)摘要

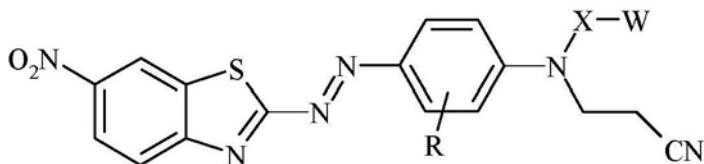


B

CN 105874015 B  
一种由式(I)表示的化合物和经处理的填料,该经处理的填料在其表面的至少一部分上具有所述化合物。R为氢或烷基,X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,各自任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,其中亚烷基任选地插入有亚芳基,W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>。Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,Z为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、共价键合到填料的表面的-O-,或键合到另一个硅原子的-O-,并且x为0或1。本发明还

1. 一种经处理的填料，所述经处理的填料包含：

填料，所述填料在其表面的至少一部分上具有下式的化合物



其中

R为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

X为具有1至4个碳原子的亚烷基，其中亚烷基任选地插入有醚、硫醚、-NHR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-C(0)-或-C(0)-NR<sup>1</sup>-、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、-(R<sup>1</sup>)N-C(0)-O-或-O-C(0)-N(R<sup>1</sup>)-、-N(R<sup>1</sup>)-C(0)-S-或-S-C(0)-N(R<sup>1</sup>)-、-(R<sup>1</sup>)N-C(0)-N(R<sup>1</sup>)-或-(R<sup>1</sup>)N-C(S)-N(R<sup>1</sup>)-中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚苯基，其中R<sup>1</sup>为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

W为羧酸基团或-Si(Z<sup>1</sup>)<sub>3</sub>，其中

每个Z<sup>1</sup>独立地为羟基、具有至多6个碳原子的烷氧基、共价键合到所述填料的表面的-O-，或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O-；并且

其中所述化合物通过共价键合、离子键合或氢键合中的至少一种键合到所述填料。

2. 根据权利要求1所述的经处理的填料，其中所述填料为含硅填料、碳酸钙或偏硼酸钠。

3. 根据权利要求1所述的经处理的填料，其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、-(R<sup>1</sup>)N-C(0)-O-或-O-C(0)-N(R<sup>1</sup>)-、或亚苯基的具有1至4个碳原子的亚烷基。

4. 一种组合物，所述组合物包含可固化聚合物树脂和根据权利要求1至3中任一项所述的经处理的填料。

5. 根据权利要求4所述的组合物，所述组合物还包含自由基引发剂。

6. 一种用于确定可固化聚合物树脂的固化度的方法，所述方法包括：

提供组合物，所述组合物包含可固化聚合物树脂、自由基引发剂和根据权利要求1至3中任一项所述的经处理的填料，其量足以向所述组合物提供在400纳米至700纳米范围内的波长处的第一吸光度；以及

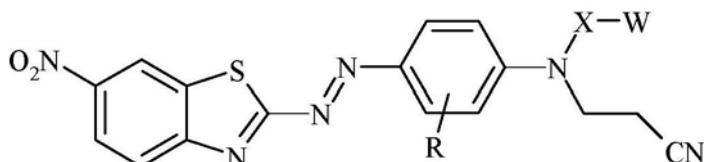
使所述组合物固化以提供固化的组合物，其中所述固化的组合物在所述波长处具有不同于所述第一吸光度的第二吸光度。

7. 根据权利要求4所述的组合物，其中所述可固化聚合物树脂为不饱和聚酯树脂。

8. 根据权利要求7所述的组合物，其中所述组合物还包含苯乙烯单体、取代的苯乙烯单体、丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体中的至少一种。

9. 根据权利要求5所述的组合物，其中所述自由基引发剂为有机过氧化物。

10. 一种制备经处理的填料的方法，所述方法包括用由下式表示的化合物处理填料：



其中

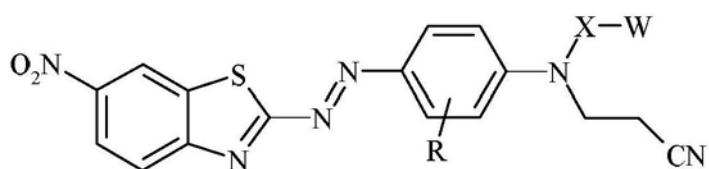
R为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

X为具有1至4个碳原子的亚烷基，其中亚烷基任选地插入有醚、硫醚、-NHR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-C(O)-或-C(O)-NR<sup>1</sup>-、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-O-或-O-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-、-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-S-或-S-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-或-(R<sup>1</sup>)N-C(S)-N(R<sup>1</sup>)-中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚苯基，其中R<sup>1</sup>为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

W为羧酸基团或-Si(Z<sup>1</sup>)<sub>3</sub>，其中

每个Z<sup>1</sup>独立地为羟基、具有至多6个碳原子的烷氧基、共价键合到所述填料的表面的-O-，或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O-。

11. 根据权利要求10所述的方法，其中每个Z<sup>1</sup>为具有至多6个碳原子的烷氧基。
12. 根据权利要求10或11所述的方法，其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-O-或-O-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-、或亚苯基的亚烷基。
13. 根据权利要求10或11所述的方法，其中所述填料为含硅填料、碳酸钙或偏硼酸钠。
14. 一种由下式表示的化合物：



其中

R为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

X为具有1至4个碳原子的亚烷基，其中亚烷基任选地插入有醚、硫醚、-NHR<sup>1</sup>-、-NR<sup>1</sup>-C(O)-或-C(O)-NR<sup>1</sup>-、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-O-或-O-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-、-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-S-或-S-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-、-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-或-(R<sup>1</sup>)N-C(S)-N(R<sup>1</sup>)-中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚苯基，其中R<sup>1</sup>为氢或具有1至4个碳原子的烷基；

W为羧酸基团或-Si(Z<sup>1</sup>)<sub>3</sub>；

Z独立地为羟基、具有至多6个碳原子的烷氧基、或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O-。

## 染料、由其制备的填料、包括填料的组合物以及确定此类组合物的固化度的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求2013年12月30日提交的美国临时专利申请号61/921,644的优先权，其公开内容全文以引用方式并入本文。

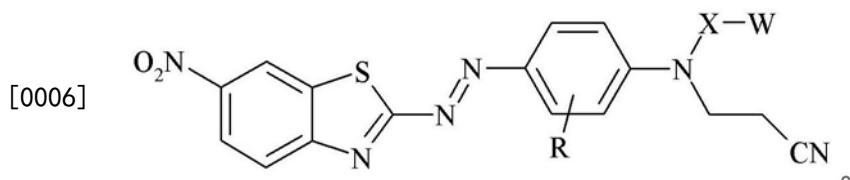
### 背景技术

[0003] 在固化剂或催化剂组合物中包含染料可为可用的，例如，当固化剂或催化剂在放置以及固化树脂前必须与可固化树脂掺混时。染料可用于，例如，指示固化剂或催化剂与可固化树脂均匀地混合。当在固化可固化树脂期间使用过氧化物产生自由基时，其中颜色消失的过氧化物和染料制剂也是已知的。参见，例如，1984年7月21日公布的日本专利申请公开号SHO 59-120612，以及美国专利申请公布号2006/0202158 (Chen等人)。虽然存在很多方法来确定固化体系中的固化程度，但大多数方法需要取样并且接着使用多种技术(例如，光谱、色谱以及流变测量)中的任一种分析那个样品。这些方法需要设备并且可能需要过程的中断，因为当制造过程发生时这些方法中的许多是不可进行的。此外，许多分析方法需要能够解释结果的熟练使用者。其中颜色在固化时消失的包括染料以及催化剂或固化剂的制剂提供了固化的视觉指示，其不需要设备或大量的解释。

### 发明内容

[0004] 本公开提供了可键合到填料粒子上的染料化合物。然后，例如填料可掺入到由自由基引发的加成聚合而固化的组合物中。染料化合物键合到填料上消除了染料组分风化(bloom)或析出(leeph out)固化体系的可能性。虽然对于一些化合物，染料结构的改性可大大改变染料特性，但我们已经发现对于本文所公开的化合物，染料化合物的改性和将其键合到填料可在不破坏染料在固化可固化组合物时变成无色的能力的情况下进行。

[0005] 在一个方面，本公开提供了经处理的填料。经处理的填料包括在其表面上的至少一部分上具有下式的化合物的填料



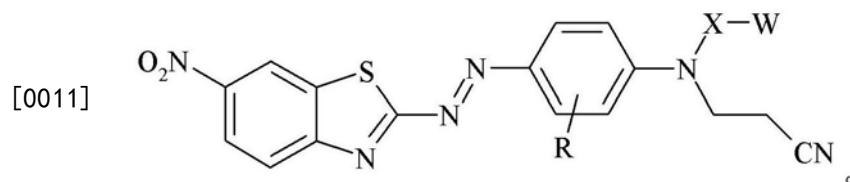
[0007] 化合物通过共价键合、离子键合或氢键合中的至少一种键合到填料。在该化合物中，R为氢或烷基；X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基；W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>；R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基；Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基；每个Z<sup>1</sup>独立地为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、共价键合到填料的表面的-O-，或键合到另一个硅原子(例

如,在化合物的另一个分子上)以形成硅氧烷的-O-,其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;以及x为0或1。在一些实施方案中,填料为含硅填料。在这些实施方案的一些中,W为-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>,并且至少一个Z<sup>1</sup>为键合到填料的表面上另一个硅原子从而与表面形成硅氧烷键的-O。

[0008] 在另一方面,本公开提供组合物,其包括可固化聚合物树脂和根据上述实施方案中任一项的经处理的填料。

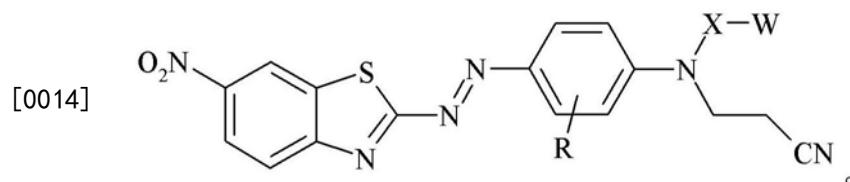
[0009] 在另一方面,本公开提供了用于确定可固化聚合物树脂的固化度的方法。该方法包括提供包含可固化聚合物树脂、自由基引发剂、和经处理的填料的组合物,其量足以向组合物提供在400纳米至700纳米范围内的波长处的第一吸光度,并且使组合物固化以提供固化的组合物,其中固化的组合物在所述波长处具有不同于第一吸光度的第二吸光度。

[0010] 在另一方面,本公开提供了制备经处理的填料的方法。该方法包括用下式表示的化合物处理填料:



[0012] 在该式中,R为氢或烷基;X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基;W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>;R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;Z<sup>1</sup>为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、共价键合到填料的表面的-O-,或键合到另一个硅原子以形成硅氧烷的-O-;其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;以及x为0或1。

[0013] 在另一方面,本公开提供了由下式表示的化合物:



[0015] 在该式中,R为氢或烷基;X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基;W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>;R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;Z为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基,或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O-,其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;以及x为0或1,条件是当X为亚乙基时,W不是羟基。

[0016] 在本专利申请中:

[0017] 术语诸如“一个”、“一种”和“所述”不旨在仅指单一实体,而是包括可用于举例说

明的具体示例的一般类别。术语“一个”、“一种”和“所述”可与术语“至少一个(种)”互换使用。

[0018] 后接列表的短语“包括(含)……中的至少一个(种)”是指包括(含)该列表中任一个项目以及该列表中两个或更多个项目的任何组合。后接列表的短语“……中的至少一个(种)”是指该列表中任一个项目或者该列表中两个或更多个项目的任何组合。

[0019] 术语“固化”和“可固化”是指通过共价化学键,通常通过交联分子或基团,将聚合物链连接在一起以形成网状聚合物。因此,在本公开中,术语“固化的”和“交联的”可互换使用。一般来讲固化的或交联聚合物的特征在于不溶性,但在合适的溶剂存在下可为溶胀性的。

[0020] 术语“聚合物或聚合物的”将被理解为包括聚合物、共聚物(例如,使用两种或更多种不同单体形成的聚合物)、低聚物或可形成聚合物的单体以及它们的组合,以及可被共混的聚合物、低聚物、单体或共聚物。

[0021] “烷基基团”和前缀“烷-”既包含直链和支链基团又包含环状基团。在一些实施方案中,除非另外指明,否则烷基基团具有至多达30个碳(在一些实施方案中,至多达20个碳、15个碳、12个碳、10个碳、8个碳、7个碳、6个碳或5个碳)。环状基团可为单环或多环的,并且在一些实施方案中,具有3个环碳原子至10个环碳原子。

[0022] “亚烷基”为以上所定义的“烷基”基团的多价(例如二价或三价)形式。

[0023] “芳基亚烷基”是指芳基基团附接到其上的“亚烷基”部分。

[0024] “烷基亚芳基”是指烷基基团附接到其上的“亚芳基”部分。

[0025] 如本文所用的术语“芳基”包括碳环芳环或环系,例如具有1个环、2个环或3个环,并且任选在环中含有至少一个杂原子(例如,O、S或N),并且任选被至多达五个取代基取代,该取代基包括一个或多个具有至多达4个碳原子的烷基基团(例如,甲基或乙基)、具有至多达4个碳原子的烷氧基、卤基(即氟、氯、溴或碘)、羟基或硝基基团。芳基基团的示例包括苯基、萘基、联苯基、芴基以及呋喃基、噻吩基、吡啶基、喹啉基、异喹啉基、吲哚基、异吲哚基、三唑基、吡咯基、四唑基、咪唑基、吡唑基、噁唑基和噻唑基。

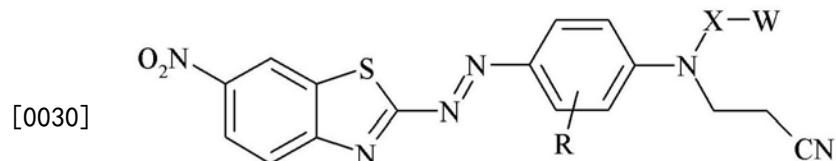
[0026] “取代的苯乙烯”包括烷基、烯基、烷氧基和卤素取代的苯乙烯。

[0027] 术语“尺寸”被认为是与例如玻璃泡的直径和高度等价的。

[0028] 除非另行指出,否则所有数值范围包含它们的端值和端值之间的非整数值(例如,1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5等)。

## 具体实施方式

[0029] 在一些实施方案中,染料由下式表示:



I.

[0031] 在式I中,R为氢或烷基。在一些实施方案中,R为氢或具有1个碳原子至4个碳原子的烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基)。在一些实施方案中,R

为氢。

[0032] 在式I中,X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚(即-O-)、硫醚(即-S-)、胺(即-NR<sup>1</sup>-)、酰胺(即-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-或-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-)、酯(即-O-C(O)-或-C(O)-O-)、硫酯(即-S-C(O)-或-C(O)-S-)、碳酸酯(即-O-C(O)-O-)、硫代碳酸酯(即-S-C(O)-O-或-O-C(O)-S-)、氨基甲酸酯(即-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-O-或-O-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-)、硫代氨基甲酸酯(即-N(R<sup>1</sup>)-C(O)-S-或-S-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-)、脲(即-(R<sup>1</sup>)N-C(O)-N(R<sup>1</sup>)-)或硫脲(即-(R<sup>1</sup>)N-C(S)-N(R<sup>1</sup>)-)中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基。在任何包括R<sup>1</sup>的这些基团中,R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基。在一些实施方案中,R<sup>1</sup>为氢或烷基,例如具有1个碳原子至4个碳原子的烷基(例如,甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基或仲丁基)。在一些实施方案中,R<sup>1</sup>为甲基或氢。短语“插入有至少一个官能团”是指在该官能团的任一侧具有亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基团中的一部分。插入有醚的亚烷基的示例为-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。类似地,插入有亚芳基的亚烷基在亚芳基的任一侧具有亚烷基中的一部分(例如,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-)。在一些实施方案中,包括以上定义的R的实施方案中的任一个,X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、氨基甲酸酯或亚芳基的亚烷基。在一些实施方案中,X为插入有-O-C(O)-NH-并任选地插入有-O-的亚烷基。在这些实施方案中,X可为,例如,-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-C(O)-N(H)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-。在一些实施方案中,X为插入有-O-和亚芳基的亚烷基。

[0033] 在式I中,W为羟基(例如-OH)、磺酸基团(即-SO<sub>3</sub>M)、膦酸基团(即-PO<sub>3</sub>M)、羧酸基团(-CO<sub>2</sub>M)、氨基(-NHR<sup>1</sup>)、环氧基或硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)。在-NHR<sup>1</sup>中,R<sup>1</sup>可具有上述定义中的任一个。在一些实施方案中,包括不在填料的表面上的化合物、经处理的填料和制备经处理的填料的方法的实施方案,W为磺酸基团(即-SO<sub>3</sub>M)、膦酸基团(即-PO<sub>3</sub>M)、羧酸基团(-CO<sub>2</sub>M)、环氧基或硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)。在一些实施方案中,W为磺酸基团(即-SO<sub>3</sub>M)、膦酸基团(即-PO<sub>3</sub>M)、羧酸基团(-CO<sub>2</sub>M)或硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)。在一些实施方案中,W为羧基(-CO<sub>2</sub>M)或硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)。在一些实施方案中,W为硅烷。在式I的化合物的一些实施方案中,包括不在填料的表面上的化合物、经处理的填料和制备经处理的填料的方法的实施方案,当X为亚乙基时,W不是羟基。

[0034] 对于其中W为酸性基团(例如,羧酸、磺酸或膦酸)的实施方案中的任一个,M为氢、游离的阴离子或抗衡阳离子。可用的抗衡阳离子的示例包括碱金属离子(例如,钠、钾和锂)、碱土金属离子(例如,钙和镁)、铵和烷基铵(例如,二烷基铵、三烷基铵和四烷基铵,其中烷基任选地被羟基、氟化物或芳基取代)。式I的化合物,其中W为可制备为酸(其中M为氢)或盐(其中M为抗衡阳离子)的酸性基团。在酸性基团上游离的阴离子是可能的,例如,当式I的化合物具有与填料的表面的离子交互作用时,如下面进一步详细描述。

[0035] 对于其中W为硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)的实施方案中的任一个,Y为不可水解基团。Y选自由烷基、芳基、芳基亚烷基和烷基亚芳基构成的组。在一些实施方案中,包括如以上定义的X和R的实施方案中的任一个,Y为烷基或芳基亚烷基。在这些实施方案的一些中,Y为烷基(例如,甲基或乙基)。

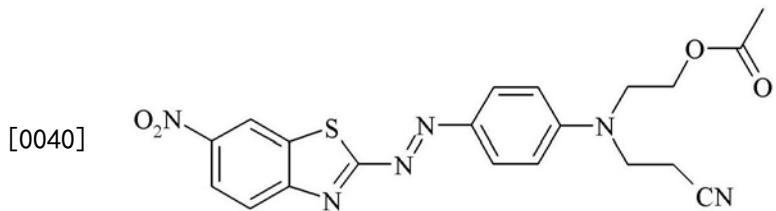
[0036] 对于其中W为硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)的实施方案中的任一个,每个Z或Z<sup>1</sup>可独立地为卤化物(即,氟化物、氯化物、溴化物或碘)、羟基(即,-OH)、烷氧基(例

如-0-烷基)、芳氧基(例如-0-芳基)、酰氧基(例如-0-C(0)-烷基),或聚亚烷氧基(例如-[E0]<sub>h</sub>-[R'0]<sub>i</sub>-[E0]<sub>h</sub>-R''或-[R'0]<sub>i</sub>-[E0]<sub>h</sub>-[R'0]<sub>i</sub>-R'',其中E0表示-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-;每个R'0独立地表示-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-、-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-、-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)O-或-CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>O-(在一些实施方案中,-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>O-或-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)O-),每个h独立地为1至150(在一些实施方案中,7至约150、14至约125、5至15,或9至13)的数;并且每个i独立地为0至55(在一些实施方案中,约21至约54、15至25、9至约25,或19至13)的数;并且其中R''为氢或具有至多达四个碳原子的烷基)。烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且芳氧基任选地被卤素、烷基(例如,具有至多达4个碳原子)或卤代烷基取代。在一些实施方案中,烷氧基和酰氧基具有至多达6个(或至多达4个)碳原子。在一些实施方案中,芳氧基具有6个至12个(或6个至10个)碳原子。在一些实施方案中,包括以上定义的X、R和Y的实施方案中的任一个,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地选自由卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基和酰氧基构成的组。在一些实施方案中,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地选自由卤化物(例如氯化物)和具有至多达十个碳原子的烷氧基构成的组。在这些实施方案的一些中,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地为具有1个至6个(例如1个至4个)碳原子的烷氧基。在这些实施方案的一些中,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地为甲氧基或乙氧基。在一些实施方案中,包括以上定义的X、R和Y的实施方案中的任一个,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地为甲氧基、乙酰氧基、苯氧基、溴或氯。在这些实施方案的一些中,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地为甲氧基、乙酰氧基或氯。

[0037] 在经处理的填料或根据本公开制备经处理的填料的方法的一些实施方案中,Z<sup>1</sup>也可为共价键合到填料的表面的-0-或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-0-。例如,在包括水的反应介质中,反应性硅烷的可水解的Z<sup>1</sup>基团(例如烷氧基、酰氧基、聚(亚烷氧基)或卤基)的水解通常产生硅醇基团,其参与缩合反应以形成硅氧烷,其可为二聚体、三聚体,或来自式I的化合物的高级低聚物。在一些实施方案中,可水解所有可水解基团。在这些实施方案的一些中(例如,不存在填料时),每个Z独立地选自由羟基和共价键合到式I的另一化合物上的Si的-0-(即,在式I的两个分子之间形成硅氧烷键(Si-O-Si))构成的组。硅醇基团通常参与在本文所公开的无机填料粒子的表面上与硅醇基团或其它金属氢氧化物基团的键合交互作用。所述键合交互作用可通过共价键(例如,通过缩合反应)、通过氢键合或通过它们的组合来实现。据聚合物界面与粘合,Souheng Wu,马塞尔德克尔出版社,纽约,1982年,第416页(Polymer Interface and Adhesion,Souheng Wu,Marcel Dekker,Inc.,New York,1982,p.416)中报道,通常首先发生硅醇基团到玻璃表面的氢键合,然后相邻硅烷分子的硅醇基团之间的缩合反应可在玻璃表面上形成聚硅氧烷单层。在上层中也发生氢键合硅醇和缩合聚硅氧烷,并且包围粒子的硅烷可为氢键合或共价键合的。在表面上承载羟基基团的其它(即,不是玻璃)材料也发生这种现象。因此,在一些实施方案中,特别是经处理的填料或制备经处理的填料的方法,每个Z或Z<sup>1</sup>独立地选自由羟基、烷氧基、共价键合到填料的表面的-0-和共价键合到式I的另一化合物上的Si的-0-(即,在式I的两个分子之间形成硅氧烷键(Si-O-Si))构成的组。

[0038] 对于其中W为硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>)的实施方案中的任一个,X为0或1。通常,x为0。

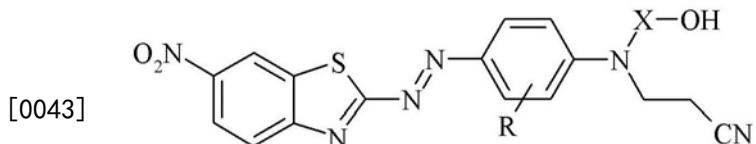
[0039] 式I的化合物可例如由式X表示的酯起始制备,



$x,$

[0041] 该酯可商购获得,例如,作为“分散红177”购自中国万恩实业有限公司(Winchem Industrial Co.Ltd,China),以及中国嵐克医药发展有限公司(China Langchem Inc., China)。该化合物可在已知的皂化条件下水解以提供羟基化合物,化合物的示例以下式XI示出。另选地,式I的化合物可通过用亚硝酰硫酸溶液处理商购获得的2-氨基-6-硝基苯并噁唑而制备,所述亚硝酰硫酸溶液由浓硫酸中的亚硝酸钠,根据Chen,L.等人,染料和颜料,2007年,第73卷,第338页至第343页(Chen,L.et al.Dyes and Pigments,2007,vol.73, pages 338to 343)中所描述的方法原位制备。该反应可便利地在冷却至低于室温后在二氯乙酸和冰醋酸的混合物或磷酸和乙酸的混合物中进行。所得的重氮硫酸盐可与N-(2-氰基乙基)-N-(2-羟乙基)苯胺偶合。可通过已知方法制备的其它N-(2-氰基乙基)-N-(2-羟烷基)-苯胺类化合物在偶合反应中也可为可用的。

[0042] 所得的式XI的化合物：



XI

[0044] 可使用多种已知的合成方法转化成根据式I的化合物。例如，式XI的化合物可用异氰酸根合烷基硅烷处理，以提供其中X为插入有 $-O-C(0)-NR^1-$ 的亚烷基且W为 $-Si(Y)_x(Z)^{3-x}$ 的式I的化合物。此类反应可于环境温度下在锡化合物（例如，二月桂酸二丁锡）存在下进行，但该反应也可在不存在催化剂或促进剂时进行。异氰酸根合亚烷基酯也可用于提供其中X为插入有 $-O-C(0)-NR^1-$ 的亚烷基且W为羧酸基团的式I的化合物。这些异氰酸根合亚烷基酯中的一些（例如，3-异氰酸根合丙酸乙酯）可商购获得。其它可通过常规方法制备。使用常规方法水解酯可提供其中W为羧酸基团的化合物。

[0045] 式XI的化合物也可在光延(Mitsunobu)反应条件下与羧酸和酚反应。通常，光延偶合在三苯基膦和偶氮二甲酸二异丙酯或偶氮二甲酸二乙酯的存在下在合适的溶剂中进行。反应可便利地在环境温度下或低于环境温度下进行。在这些条件下式XI的化合物可例如与5-磺基戊酸(5-sulfopentaoic acid)、磺基乙酸、或它们的磺酸基团的盐或酯反应，以提供其中X为插入有-0-C(0)-的亚烷基和W为磺酸基团的化合物。当使用磺酸的酯时，从反应混合物中排除水可为有利的，并且产物磺酸酯可在使用常规方法的偶合反应后水解。光延偶合反应也可用酚进行。例如，式XI的化合物可用3-(4-羟基苯基)丙酸甲酯或4-羟基苯基乙酸甲酯处理，之后进行酯的水解，以提供其中X为插入有-0-和亚芳基的亚烷基和W为羧酸基团的式I的化合物。式XI的化合物与对苯二酚的反应也可为可用的。在式XI的化合物与对苯二酚的反应产物的统计混合物的纯化之后，其中X为-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-和W为OH的式I的化合物。

物可在碱性条件下用表氯醇处理,以提供其中X为-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OCH<sub>2</sub>-和W为环氧基团的化合物。

[0046] 在式XI的化合物中的羟基基团也可使用标准的官能团操作而转化成胺或硫醇。所得的胺或硫醇可与如上所述的异氰酸根合烷基硅烷、卤代烷基硅烷或与丙烯酸酯官能烷基硅烷反应,以提供其中在式I的化合物中亚烷基插入有硫醚(即-S-)、胺(即-NR<sup>1</sup>-)、脲(即-(R<sup>1</sup>)N-C(0)-N(R<sup>1</sup>)-)和/或酯(-C(0)-O-)和W为(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)的X基团。所得的胺或硫醇也可与α,β-不饱和羧酸、膦酸和磺酸反应,以提供其中W为磺酸基团、膦酸基团或羧酸基团且X为插入有胺或硫醚的亚烷基的化合物。

[0047] 在式XI的化合物中的羟基基团也可转化成良好的离去基团(例如,甲磺酸酯或甲苯磺酸酯),并且用氨基官能硅烷或氨基官能酸或其盐或酯来处理。例如,式XI的化合物的甲磺酸酯可与2-氨基乙磺酸、氨基甲基膦酸、2-氨基乙基膦酸、3-氨基丙基膦酸、或任何这些酸的盐(例如,钠盐)或酯反应,以提供其中X为插入有-N(H)-的亚烷基和W为磺酸基团、膦酸基团或其酯的化合物。式XI的化合物的甲磺酸酯或甲苯磺酸酯可与二胺反应,以提供其中W为氨基基团的式XI的化合物。例如,亚烷基二胺可与式XI的化合物的甲磺酸酯反应,并且所得的混合物可被纯化,以提供其中X为插入有-N(R<sup>1</sup>)-的亚烷基和W为-NHR<sup>1</sup>的化合物。另选地,在二胺与式XI的化合物的甲磺酸酯反应之前,可保护一个氨基基团,并且可去保护所得的产物,以提供其中W为-N(R<sup>1</sup>)-的化合物。亚磷酸酯也可为可用的亲核试剂,以置换活化的羟基基团并且在水解酯基团之后提供其中X为亚烷基和W为膦酸基团的式I的化合物。

[0048] 式I的化合物可用于,例如,处理填料,通常无机填料。填料可为微填料、纳米填料、大填料(macrofiller)或纤维填料。填料可由例如氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、它们中的任意的混合氧化物、玻璃、陶瓷、矿物质诸如云母、硅灰石、滑石、粘土和这些填料中的任意的组合构成。术语“陶瓷”是指玻璃、结晶陶瓷、玻璃陶瓷以及它们的组合。氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、它们中的任意的混合氧化物以及矿物质可具有任何期望尺寸,包括具有大于1微米、在100纳米(nm)与1微米之间以及低于100nm的平均尺寸的粒子。在根据本公开的经处理的填料中,式I的化合物可共价地、离子地或通过强的物理吸附而附接到填料。

[0049] 在一些实施方案中,式I的化合物可用于,例如,处理含硅填料。在这些实施方案中,通常在式I中的W为硅烷(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>)或(-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>),其中Y、Z、Z<sup>1</sup>和X如在上述它们的实施方案的任一个中所定义。含硅填料可为具有任何期望尺寸的二氧化硅,包括具有大于1微米,在100nm至1微米之间,以及低于100nm的平均尺寸的粒子。

[0050] 例如,二氧化硅可包括纳米二氧化硅和无定形热解法二氧化硅。在一些实施方案中,含硅填料包含具有大于1nm且至多达100nm的粒度的二氧化硅纳米粒子。二氧化硅纳米粒子的粒度可为5nm到75nm,或10nm至30nm或20nm。适用于用式I的化合物处理的可商购获得的纳米二氧化硅的示例包括以商品名“NALCO COLLOIDAL SILICAS”购自伊利诺伊州内珀维尔的纳尔科化工有限公司(Nalco Chemical Co. (Naperville, Ill.))的那些。例如,二氧化硅包括NALCO产品1040、1042、1050、1060、2327和2329。合适的热解法二氧化硅包括例如,以商品名“AEROSIL”,例如系列OX-50、OX-130、OX-150和OX-200,购自德国哈瑙的德固赛公司(DeGussa AG, (Hanau, Germany)),以及以商品名“CAB-O-SPERSE 2095”、“CAB-O-SPERSE A10 5”和“CAB-O-SIL M5”购自伊利诺伊州土斯科拉的卡博特公司(Cabot Corp. (Tuscola,

I11.)) 的产品。

[0051] 在一些实施方案中,含硅填料包含中空玻璃元件,诸如中空球体(例如,微球体)和球状体。适合用作中空玻璃元件的可商购获得的材料的示例包括,由明尼苏达州圣保罗的3M公司(3M Company, Saint Paul, Minnesota)以“3M GLASS BUBBLES”销售的玻璃泡,等级为K1、K15、K20、K25、K37、K46、S15、S22、S32、S35、S38、S38HS、S38XHS、S42HS、S42XHS、S60、S60HS、iM30K、iM16K、XLD3000、XLD6000和G-65,以及HGS系列的“3M GLASS BUBBLES”中的任一种;由新泽西州卡尔士达特市的波特斯工业公司(Potters Industries, Carlstadt, N.J.)以商品名“Q-CEL HOLLOW SPHERES”(例如,30、6014、6019、6028、6036、6042、6048、5019、5023和5028等级)销售的玻璃泡;和由伊利诺斯州霍奇金的Silbriko公司(Silbriko Corp., Hodgkins, I11)以商品名“SIL-CELL”销售的中空玻璃粒子(例如,SIL35/34、SIL-32、SIL-42和SIL-43等级)。实心玻璃球体作为根据本公开的经处理的填料也为可用的,例如以“SODA LIME SOLID GLASS MICROSPHERES”、“BOROSILICATE SOLID GLASS MICROSPHERES”、“BARIUM TITANATE GLASS SPHERES”和“E GLASS SPHERES”购自加利福尼亚州圣巴巴拉的Cospheric有限公司(Cospheric LLC, Santa Barbara, California)的实心玻璃球体。

[0052] 在一些实施方案中,含硅填料包含中空陶瓷元件,其由陶瓷诸如硅酸铝制成。在一些实施方案中,离散的中空陶瓷元件为从收集自燃煤发电站的粉煤灰(即空心微珠)提取的硅铝酸盐微球体。可用的空心微珠包括由田纳西州查塔努加的一球公司(Sphere One, Inc., Chattanooga, TN)以商品名“EXTENDOSPHERES HOLLOW SPHERES”(例如SG、MG、CG、TG、HA、SLG、SL-150、300/600、350和FM-1等级)销售的那些。其它可用的中空陶瓷球状体包括由路易斯安那州洛克波特的情人节化学品公司(Valentine Chemicals of Lockport, Louisiana)以ZEEOSPHERES CERAMIC MICROSPHERES销售的级别为N-200、N-200PC、N-400、N-600、N-800、N1000和N1200的带有厚壁的二氧化硅氧化铝陶瓷中空球体。实心陶瓷球体作为根据本公开的经处理的填料也为可用的,例如,以商品名“3M CERAMIC MICROSPHERES”(例如,W-610和W-410等级)由3M公司(3M Company)销售的陶瓷微球体。

[0053] 中空玻璃或陶瓷元件可具有多种可用的尺寸中的一个,但通常最大尺寸小于10毫米(mm),更通常小于1mm。在一些实施方案中,中空玻璃元件最大尺寸在0.1微米至1mm、1微米至500微米、1微米至300微米,或甚至1微米至100微米范围内。中空玻璃元件的平均粒度可在,例如,5微米至250微米(在一些实施方案中为10微米至110微米、10微米至70微米,或甚至20微米至50微米)的范围内。

[0054] 在一些实施方案中,含硅填料为例如通过研磨或压碎石英、玻璃、硼硅酸盐或陶瓷至期望尺寸范围(例如,在0.8微米至2微米的范围内)而制备的大填料。含硅填料也可为玻璃或陶瓷纤维。此类纤维可具有例如在2微米至50微米,在一些实施方案中5微米至25微米的范围内的直径,和至少约500微米的长度。在一些实施方案中,来自其中可具有不确定长度的基本上连续的垫的纤维为可用的。在一些实施方案中,纤维具有在1/16英寸(1.6mm)至1.5英寸(38.1mm)长的范围内的长度。在一些实施方案中,纤维具有在1/16英寸(1.6mm)至约0.5英寸(12.7mm)的范围内的长度。在其它实施方案中,纤维具有在一英寸(25.4mm)至1.5英寸(38.1mm)的范围内的长度。

[0055] 通常是可用的是,用其中W为硅烷的式I的化合物处理含硅填料,由此使得约单层染料附接到填料粒子的表面。例如,在其中含硅填料包含玻璃泡的实施方案中,一般来讲,

应当使用一当量式I的化合物每玻璃泡上的羟基基团。使用该化学计量，可避免在玻璃泡的表面上的多层硅氧烷，所述多层硅氧烷可导致下面进一步描述的在自由基反应中一些染料的难接近性。

[0056] 在一些实施方案中，式I的化合物可用于，例如，处理氧化锆。在这些实施方案的一些中，用式I的化合物处理的无机填料包含氧化锆纳米粒子。氧化锆纳米粒子的粒度可为5nm到50nm，5nm至15nm，或约10nm。适用于用式I的化合物处理的氧化锆可例如以商品名“NALCO OOSS008”从纳尔科化工有限公司(Nalco Chemical Co.)商购获得。在一些实施方案中，用式I的化合物处理的无机填料包含氧化锆中空陶瓷微球体。

[0057] 在一些实施方案中，式I的化合物可用于，例如，处理二氧化钛、氧化锑、氧化铝、氧化锡和/或混合金属氧化物填料。此类填料可具有多种可用的尺寸，如上所述。在一些实施方案中，二氧化钛、氧化锑、氧化铝、氧化锡和/或混合金属氧化物填料包含粒度或缔合粒度为5nm至50nm、或5nm至15nm或约10nm的纳米粒子。适用于用式I的化合物处理的混合金属氧化物可例如以产品名称“OPTOLAKE 3”从日本川崎市的触媒化成工业株式会社(Catalysts & Chemical Industries Corp., (Kawasaki, Japan)商购获得。

[0058] 无机填料可使用多种方法用式I的化合物来处理。式I的处理剂的类型和方法部分地由填料表面的化学性质来确定。如上所述，其中W为硅烷的式I的化合物可用于处理含硅填料。其中W为硅烷或酸性基团(例如，羧酸、磺酸或膦酸)的式I的化合物可用于，例如，处理氧化锆和矿物质诸如云母、硅灰石、滑石和粘土。式I的化合物的所需量依赖于若干因素，包括粒度、粒子类型和特定式I的化合物。一般来讲，可用的是，约单层的式I的化合物附接到粒子表面。所需的附接过程或所需的反应条件也取决于所用的特定式I的化合物。当W为羧酸时，高温和延长的时间可不是必要的。

[0059] 为了用其中W为硅烷的式I的化合物处理含硅填料(例如，中空玻璃或陶瓷元件)、氧化锆或矿物质诸如云母、硅灰石、滑石和粘土，可用的方法通常包括将式I的化合物与式I的含硅填料混合在含水介质中。式I的化合物中的Z基团的水解通常产生硅醇基团，其参与缩合反应以形成硅氧烷和/或参与与含硅填料上的硅醇基团的键合交互作用。例如，可在水的存在下，任选地在酸或碱的存在下发生水解。对于水解所必需的水通常添加到含有式I的化合物和含硅填料的组合物，但在一些情况下，水可被吸附到填料的表面，或者可存在于该填料所暴露的大气环境(例如相对湿度为至少10%、20%、30%、40%或甚至至少50%的大气环境)中。缩合反应的速率通常依赖于温度、pH和式I的化合物的浓度。在一些实施方案中，可用的是，在高温时于酸性或碱性条件下用其中W为硅烷的式I的化合物表面处理填料约一小时至24小时。氧化锆用其中W为硅烷的式I的化合物的表面改性可通过在酸性条件下加热合适的时间段，在此之后将分散体与氨水(或其它碱)混合来进行。该方法允许从氧化锆表面除去酸抗衡离子，以及与硅烷反应。粒子然后可与液相分开。

[0060] 胶态分散体中的粒子(例如，纳米粒子)的表面改性可通过多种方法而实现。例如，任选地在共溶剂(例如，1-甲氧基-2-丙醇、乙醇、异丙醇、乙二醇、N,N-二甲基乙酰胺和N-甲基-2-吡咯烷酮)中将无机分散体与式I的化合物混合可为可用的。共溶剂可增强式I的化合物以及经处理的粒子的溶解度。包含无机溶胶和式I的化合物的混合物随后在室温或高温下借助混合来反应或者无需混合而反应。便利地，混合物在约85°C下反应约24小时，得到表面改性的溶胶。当金属氧化物用式I的化合物处理时，金属氧化物的表面处理可涉及酸性分

子(例如,其中W是磺酸基团、磷酸基团或羧酸基团的化合物)到粒子表面的吸附,这可例如在室温下发生。

[0061] 在一些实施方案中,可使用两步法用式I的化合物处理无机填料,在所述两步法中首先用表面处理剂处理无机填料,并且所得的官能化的填料用式I的化合物进行处理。例如,使用上述方法的任一种,如在前述实施方案的任一项中所描述的含硅填料或氧化锆可用如下物质处理:3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基三乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基甲基二甲氧基硅烷、3-(丙烯酰氧基丙基)甲基二甲氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-(甲基丙烯酰氧基)丙基二甲基乙氧基硅烷、3-缩水甘油醚氧基丙基三甲氧基硅烷、丙烯酸、甲基丙烯酸或 $\beta$ -羧基乙基丙烯酸酯。所得的丙烯酸酯官能填料、甲基丙烯酸酯官能填料或环氧官能填料然后可使用常规方法用其中W为羟基或氨基基团的式I的化合物来处理。

[0062] 例如,根据本公开的经处理的填料在包括可固化聚合物树脂的组合物中可为可用的。可固化聚合物树脂可通过自由基聚合固化。合适的可固化聚合物树脂的示例包括丙烯酸类树脂、环氧树脂、聚氨酯、有机硅、乙烯基酯、聚酯、烯-硫醇组合物以及它们的组合。如由本领域普通技术人员所理解,乙烯基酯为由环氧树脂与不饱和一元羧酸的酯化而制备的树脂。

[0063] 烯-硫醇组合物,其也被称为硫醇-烯组合物,为包含多硫醇和至少一种不饱和化合物的那些组合物,所述不饱和化合物包含两个或更多个碳-碳双键、碳-碳三键或它们的组合。合适的不饱和化合物包括二烯、二炔、二乙烯基醚、二烯丙基醚、烯-炔类化合物,和它们中的任何一种的三官能型式。它们中的任意的组合也可为可用的。多硫醇为具有至少两个硫醇基团(例如,2个硫醇基团、3个硫醇基团或4个硫醇基团)的化合物。多硫醇包括单体化合物和低聚化合物。单体多硫醇可为具有至少两个硫醇基团的亚烷基、亚芳基、烷基亚芳基、芳基亚烷基或亚烷基芳基亚烷基,其中亚烷基、烷基亚芳基、芳基亚烷基或亚烷基芳基亚烷基中的任一个任选地插入有一个或多个醚(即-O-)、硫醚(即-S-)或胺(即-NR<sup>1</sup>-)基团并且任选地被烷氧基或羟基取代。可用的低聚或聚合物多硫醇可为例如在自由基的条件下通过使二硫醇与二烯、二炔、二乙烯基醚、二烯丙基醚、烯-炔类化合物或它们的组合反应,通过使二硫醇与二环氧化物反应,或通过此类方法的组合制成的聚硫醚。参见例如美国专利号4,366,307(Singh等人)、4,609,762(Morris等人)、5,225,472(Cameron等人)、5,912,319(Zook等人)、5,959,071(DeMoss等人)、6,172,179(Zook等人)、和6,509,418(Zook等人)中的聚硫醚。可用的低聚或聚合物多硫醇也可为例如通过具有双-(2-氯乙基)形式的多硫化钠的缩合制备的聚硫化物。参见例如美国专利号2,466,963(Patrick等人);2,789,958(Fettes等人);4,165,425(Bertozzi);和5,610,243(Vietti等人)中。烯-硫醇组合物,例如,在自由基引发剂的存在下,通过自由基引发的聚合而固化。

[0064] 根据需要,针对特定的应用,可固化聚合物树脂可包括一种或多种非反应性聚合物材料。包括可固化聚合物树脂和根据本公开的填料的组合物可与自由基引发剂混合,以固化组合物,如下面进一步详细描述。根据本公开的经处理的填料可包括在组合物中,所述组合物包括基于组合物的总重量计至少1、5、10、20、30、40、或50重量%至最多达约75重量%的量的可固化聚合物树脂。多于一种类型的经处理的填料的混合物可在可固化聚合物树脂中一起使用。

[0065] 对于根据本公开的经处理的填料的许多实施方案,可使用常规混合,将填料混合在可固化聚合物树脂中。当经处理的填料由胶态分散体(例如,纳米粒子)制备时,用于将经处理的填料掺入可固化聚合物树脂中的多种方法可为可用的。例如,溶剂交换过程可为可用的。在溶剂交换方法中,可固化聚合物树脂可添加到表面改性溶胶中,之后经由蒸除除去水和共溶剂(如果使用的话),因此将粒子分散在可固化聚合物树脂中。可(例如)经由蒸馏、旋转蒸发或烘箱干燥而实现蒸除步骤。又如,可将表面改性粒子提取到与水不混溶的溶剂中,之后进行溶剂交换。另一个方法包括将改性粒子干燥成粉末,之后添加粒子分散到其中的可固化聚合物树脂。干燥可使用多种合适的方法(例如,烘箱干燥或喷雾干燥)进行。

[0066] 包括可固化聚合物树脂的根据本公开的组合物的一种应用是可固化主体(body)修复材料,其可用于受损的车辆和其它设备(例如,汽车、货车、船舶、风车叶片、飞机、休闲车、浴缸、贮存容器和管道)的修复。可固化主体修复材料可包括两种反应性组分(例如,可固化聚合物树脂和催化剂或引发剂),其混合在一起以形成可固化主体修复材料。对于环氧树脂化合物或聚氨酯化合物来说,反应性组分的体积比可在例如1:1或更高(其中更高是,例如,2:1、3:1等)的范围内,并且对于具有过氧化物催化剂作为引发剂的不饱和聚酯来说,可为20:1或更高,或25:1或更高,或30:1或更高。可固化主体修复材料可包括添加剂以增强可固化主体材料对一般的修复表面(例如,铝、镀锌钢、E涂层、底漆和油漆)的粘附性。粘合增进添加剂可具有,例如,酸酐官能团、硅烷官能团、或胺官能团,并且可共价地或可不共价地结合到基础树脂中。

[0067] 在一些实施方案中,可固化聚合物树脂为不饱和聚酯树脂。不饱和聚酯树脂包括通常由不饱和二羧酸(例如,马来酸或富马酸)与二羟基化合物(例如,乙二醇)或二胺的缩聚反应形成的聚酯。饱和二羧酸或其等同物(例如,邻苯二甲酸酐)也可包括在内。在一些实施方案中,可固化聚合物树脂还包括下列中的至少一种:苯乙烯单体、取代的苯乙烯单体(例如, $\alpha$ -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、或二乙烯基苯)、丙烯酸酯单体、甲基丙烯酸酯单体、或可与不饱和聚酯树脂共聚的任何化合物。例示性的基于可固化不饱和聚酯的组合物在美国专利号6,063,864(Mathur等人);5,456,947(Parish等人);4,980,414(Naton);5,028,456(Naton);和5,373,036(Parish等人)中有所描述。其它例示性的基于可固化不饱和聚酯的组合物在国际专利申请公布号W0 95/19379(Ruggeberg)中有所描述。

[0068] 主体填料组合物可包括除根据本公开的经处理的填料之外的其它填料。在一些实施方案中,根据本公开的组合物还包括聚合物珠、中空聚合物元件、偏硼酸钠、聚合物纤维、碳纤维或金属纤维、白云石或碳酸钙中的至少一种。在一些实施方案中,根据本公开的组合物还包括未经处理的上述填料(例如,氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、它们中的任意混合氧化物、矿物质(例如,云母、硅灰石、滑石和粘土)、玻璃、陶瓷以及它们的组合)中的任一种。在一些实施方案中,可用的是,包括可固化聚合物树脂的组合物中的填料被限于根据本公开的经处理的填料。这可用于,例如,帮助呈现在组合物中的颜色改变,如下面进一步详细描述。

[0069] 包括可固化聚合物树脂和本文所公开的经处理的填料的根据本公开的组合物还可包括自由基引发剂。任何自由基引发剂都可为可用的。在一些实施方案中,自由基引发剂为有机过氧化物。可用的有机过氧化物的示例包括氢过氧化物(例如,氢过氧化枯烯、叔丁基氢过氧化物或叔戊基氢过氧化物)、二烷基过氧化物(例如,二叔丁基过氧化物、二异丙苯

基过氧化物,或环己基过氧化物)、过氧化酯(例如,过苯甲酸叔丁酯、叔丁基过氧-2-乙基己酸酯、叔丁基过氧-3,5,5-三甲基己酸酯、单过氧马来酸叔丁酯,或二-叔丁基过氧邻苯二甲酸酯)、过氧碳酸酯(例如,叔丁基过氧2-乙基己基碳酸酯、叔丁基过氧异丙基碳酸酯,或二(4-叔丁基环己基)过氧二碳酸酯)、酮过氧化物(例如,过氧化甲基乙基酮、1,1-二(叔丁基过氧)环己烷、1,1-二(叔丁基过氧)-3,3,5-三甲基环己烷,和过氧化环己酮),以及二酰基过氧化物(例如,过氧化苯甲酰或月桂基过氧化物)。例如可基于使用有机过氧化物的期望温度和与期望被固化的可固化聚合物树脂的相容性来选择有机过氧化物。两种或更多种有机过氧化物的组合也可为可用的。

[0070] 自由基引发剂也可为光引发剂。可用的光引发剂的示例包括苯偶姻醚(例如,苯偶姻甲醚或苯偶姻丁醚);苯乙酮衍生物(例如,2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮或2,2-二乙氧基苯乙酮);1-羟基环己基苯基酮;和酰基膦氧化物衍生物和酰基膦酸酯衍生物(例如,双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、二苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦、异丙氧基苯基-2,4,6-三甲基苯甲酰基氧化膦、或二甲基特戊酰基膦酸酯)。许多光引发剂可,例如以商品名“IRGACURE”购自新泽西州弗洛勒姆帕克的巴斯夫公司(BASF (Florham Park, N.J.))。例如可基于用于固化的期望波长以及与期望被固化的可固化聚合物树脂的相容性来选择光引发剂。

[0071] 为方便起见,包括可固化聚合物树脂和本文所公开的经处理的填料的根据本公开的组合物可与包括自由基引发剂和稀释剂的制剂组合。稀释剂可为增塑剂、溶剂油、水,或溶剂诸如N-甲基-2-吡咯烷酮、四氢呋喃或乙酸乙酯。包括稀释剂和过氧化物的一些糊剂是市场上销售的,所述过氧化物为诸如过氧化苯甲酰、过氧化酮(例如,过氧化甲基乙基酮)、氢过氧化物(例如,氢过氧化枯烯)、过氧化酯(例如,叔丁基过氧-2-乙基己酸酯)和二过氧缩酮。

[0072] 对于修复汽车来说,例如,技术人员通常将两种反应性组分混合,然后使用橡皮扫帚将修复化合物铺展在车辆的表面上从而与表面的轮廓大致匹配。随着可固化聚合物树脂与固化剂或引发剂反应,其硬化至其可被成形为用于匹配被损坏之前的车辆轮廓的状态。在该硬化过程中,主体填料通常由软的凝胶化的材料状态转变为适度硬质材料的状态,所述适度硬质材料可较为容易地用磨料制品(例如,砂纸)成形为硬质材料的状态。在一些实施方案中,主体填料为填充的不饱和聚酯树脂,其与过氧化物混合以有利于在室温下交联。

[0073] 使用主体填料修复凹痕的过程可能存在挑战。主体填料通常需要在相对较窄的时间窗口内进行处理。主体填料在它已经达到严格的固化量之前过早的砂磨,导致砂纸变得被塞住,从而降低了它的效果,主体填料的表面变得粗糙,并且有时主体填料从车辆的表面上剥离下来。如果发生这种情况,则通常主体填料不得不被部分除去(通常通过砂磨),由此使得主体填料的另一层可被施加在顶部上并且适当地成形。在成形前等待太久,则主体填料可延长修复凹痕所需的时间,因为主体填料变硬至材料可难以成形的点。大多数主体填料体系现在被配制成为相对较短的时间量(例如,4分钟至12分钟)内固化成良好的成形状态。当主体填料已经转变成其较为容易成形的状态时,识别该时间段是重要的,从而加快修复过程的那部分。

[0074] 可通过识别可固化组合物中固化程度来增强的其它方法包括固化医用粘合剂和牙科复合物或粘合剂。在这些应用的一些中,可固化组合物包括光引发剂。在一些实施方案

中,这些组合物包括与低聚氨基甲酸酯丙烯酸酯或氨基甲酸酯甲基丙烯酸酯或者其它官能低聚物组合的丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺单体。

[0075] 在一些实施方案中,包括烯-硫醇可固化组合物和本文所公开的经处理的填料的根据本公开的组合物作为密封剂,例如防航空燃料密封剂,可为可用的。防航空燃料密封剂被飞机制造业广泛用于多种目的。在这些用途之中主要的是集成燃料箱和腔的密封、客舱的密封以在高空保持加压,和用于飞机的外表面的空气动力学平滑。在这些应用的一些中,可固化组合物包括光引发剂。

[0076] 在光固化的组合物中,根据本公开的组合物还提供的优点是,当它们已被暴露于固化光中时它们可指示。在这些情况下,颜色的消失或减弱可指示组合物已暴露于固化光中。目前所公开的组合物中的颜色改变指示自由基已经产生,这可将这些组合物与经历光致褪色的那些区别开来。当生产线已被停止时,该特征可为有利的,例如,使得操作者可容易地区分暴露的和未暴露的组合物。

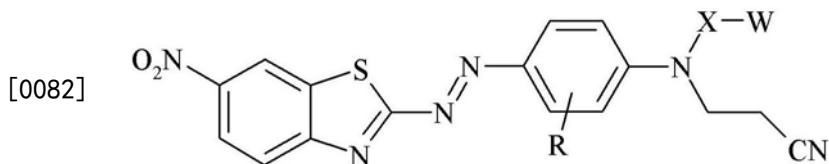
[0077] 在一些实施方案中,根据本公开的组合物包括本文所公开的经处理的填料和一种或多种单体(例如,苯乙烯、取代的苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺,或甲基丙烯酰胺单体)。在这些实施方案的一些中,组合物还包括自由基引发剂。

[0078] 用根据本公开的式I的化合物处理的填料可用于指示上述应用中的固化。式I的化合物在自由基的存在下改变颜色,并且因此可通过体系中自由基的浓度的相关性直接指示固化。用式I的化合物处理的填料具有初始着色状态和较少着色或无色的最终状态,如下面实施例中所展示。对于许多应用来说,诸如汽车修复或牙科应用,无色或几乎无色的最终状态是高度期望的。在汽车修复中,当涉及到涂漆时,在其固化状态中保持特定颜色的固化指示剂可为有问题的。此外,由于式I的化合物键合到填料,所以其有利地不随时间推移迁移出固化体系。

[0079] 因此,本公开还提供了用于确定可固化聚合物树脂的固化度的方法,该可固化聚合物树脂包括上述可固化聚合物树脂中的任一种。该方法包括提供组合物,该组合物包含可固化聚合物树脂、自由基引发剂和根据本公开的经处理的填料,其量足以向组合物提供在400纳米至700纳米范围内的波长处的第一吸光度。波长可在例如450纳米至650纳米的范围内,通常在500纳米至550纳米的范围内。使组合物固化或固化所述组合物提供了固化的组合物,其在所述波长处具有不同于第一吸光度的第二吸光度。在一些实施方案中,在所选择的波长处的吸光度减少了至少20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%或更多。初始和最终吸光度可例如使用UV/VIS光谱仪或色度计来测量。在400纳米至700纳米范围内的波长处具有吸光度的组合物通常会被人眼感知为一个特定的颜色。在一些实施方案中,组合物中的颜色在固化组合物中不再可见。在这些实施方案中,第二吸光度和第一吸光度之间的差异是视觉上确定的。在一些实施方案中,提供组合物包括将包括经处理的填料的可固化聚合物树脂与包含自由基引发剂的固化剂混合。自由基引发剂可为上述那些中的任一种,并且固化剂也可包括上述稀释剂中的任一种。有利地,可进行混合直到经处理的填料的可见的颜色均匀分散在组合物中。

[0080] 本公开的一些实施方案

[0081] 在第一实施方案中,本公开提供了由下式表示的化合物:



[0083] 其中

[0084] R为氢或烷基；

[0085] X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基；

[0086] W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>；

[0087] R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基；

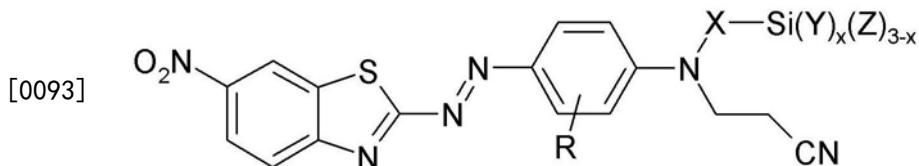
[0088] Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基；

[0089] 每个Z独立地为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O，其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代，并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代；并且

[0090] x为0或1；

[0091] 条件是当X为亚乙基时，W不是羟基。

[0092] 在第二实施方案中，本公开提供了根据第一实施方案所述的由下式表示的化合物：



[0094] 其中

[0095] R为氢或烷基；

[0096] X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基，其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种，并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基；

[0097] Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基；

[0098] 每个Z独立地为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O，其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代，并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代；并且

[0099] x为0或1。

[0100] 在第三实施方案中，本公开提供了根据第一实施方案或第二实施方案所述的化合物，其中R为氢。

[0101] 在第四实施方案中，本公开提供了根据第一实施方案所述的化合物，其中W为-Si(Y)<sub>x</sub>(Z)<sub>3-x</sub>。

[0102] 在第五实施方案中，本公开提供根据第一实施方案至第四实施方案中任一项所述的化合物，其中x为0，并且其中Z为烷氧基。

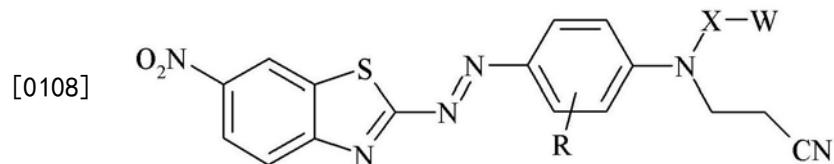
[0103] 在第六实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第五实施方案中任一项所述的化合物,其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、氨基甲酸酯或亚芳基的亚烷基。

[0104] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第一实施方案至第六实施方案中任一项所述的化合物,其中X为插入有-O-C(0)-NH-并且任选地插入有-O-的亚烷基。

[0105] 在第八实施方案中,本公开提供了一种经处理的填料,所述填料包含通过共价键合、离子键合或氢键合中的至少一种键合到填料的根据第一实施方案至第七实施方案中任一项所述的化合物。

[0106] 在第九实施方案中,本公开提供了经处理的填料,其包含:

[0107] 填料,所述填料在所述填料表面的至少一部分上具有下式的化合物



[0109] 其中

[0110] R为氢或烷基;

[0111] X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基;

[0112] W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸基团、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>;

[0113] R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;

[0114] Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;

[0115] 每个Z<sup>1</sup>独立地为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、共价键合到所述填料的表面的-O-,或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O-,其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;以及

[0116] x为0或1;

[0117] 并且其中所述化合物通过共价键合、离子键合或氢键合中的至少一种键合到所述填料。

[0118] 在第十实施方案中,本公开提供了根据第九实施方案所述的经处理的填料,其中W为-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>。

[0119] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第十实施方案所述的经处理的填料,其中每个Z<sup>1</sup>独立地为羟基、烷氧基、共价键合到所述填料的表面的-O-,或键合到另一个硅原予以形成硅氧烷的-O。

[0120] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第十实施方案或第十一实施方案所述的经处理的填料,其中x为0。

[0121] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第九实施方案至第十二实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、氨基甲酸酯或亚芳基的亚烷基。

[0122] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第九实施方案至第十三实施方案中任一

项所述的经处理的填料,其中R为氢。

[0123] 在第十五实施方案中,本公开提供了根据第九实施方案至第十四实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯或氨基甲酸酯的亚烷基。

[0124] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第九实施方案至第十五实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中X为插入有-O-C(0)-NH-并且任选地插入有-O-的亚烷基。

[0125] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第八实施方案至第十六实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中所述填料包含氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、它们中的任意的混合氧化物、玻璃或陶瓷中的至少一种。

[0126] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第八实施方案至第十六实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中所述填料包含云母、硅灰石、滑石或粘土中的至少一种。

[0127] 在第十九实施方案中,本公开提供了根据第八实施方案至第十八实施方案中任一项所述的经处理的填料,其中所述填料为含硅填料、碳酸钙或偏硼酸钠。

[0128] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第十九实施方案所述的经处理的填料,其中Z为键合到所述填料的表面上的另一个硅原子从而与所述表面形成硅氧烷键的-O。

[0129] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第十九实施方案或第二十实施方案所述的经处理的填料,其中所述含硅填料包含中空玻璃元件。

[0130] 在第二十二实施方案中,本公开提供了组合物,所述组合物包含可固化组合物和根据第八实施方案至第二十一实施方案中任一项所述的经处理的填料。

[0131] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第二十二实施方案所述的组合物,其中所述可固化组合物包含不饱和聚酯树脂。

[0132] 在第二十四实施方案中,本公开提供了根据第二十二实施方案所述的组合物,其中所述可固化组合物包含乙烯基酯树脂。

[0133] 在第二十五实施方案中,本公开提供了根据第二十二实施方案至第二十四实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物还包含下列中的至少一种:苯乙烯单体、取代的苯乙烯单体、丙烯酸酯单体或甲基丙烯酸酯单体。

[0134] 在第二十六实施方案中,本公开提供了根据第二十二实施方案至第二十五实施方案中任一项所述的组合物,所述组合物还包含自由基引发剂。

[0135] 在第二十七实施方案中,本公开提供了根据第二十六实施方案所述的组合物,其中所述自由基引发剂为有机过氧化物。

[0136] 在第二十八实施方案中,本公开提供了根据第二十六实施方案所述的组合物,其中所述自由基引发剂为光引发剂。

[0137] 在第二十九实施方案中,本公开提供了用于确定可固化组合物的固化度的方法,所述方法包括:

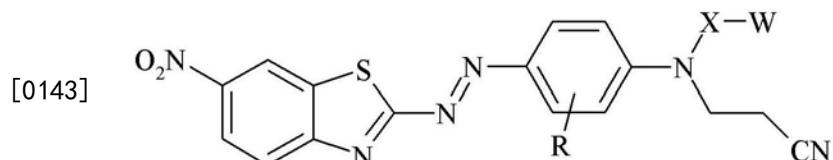
[0138] 提供根据第二十二实施方案至第二十八实施方案中任一项所述的组合物,其中所述经处理的填料以足以向所述组合物提供在400纳米至700纳米范围内的波长处的第一吸光度的量存在;以及

[0139] 使所述组合物固化以提供固化的组合物,其中所述固化的组合物在所述波长处具有不同于所述第一吸光度的第二吸光度。

[0140] 在第三十实施方案中,本公开提供了根据第二十九实施方案所述的方法,其中提供所述组合物包括将所述可固化组合物与所述经处理的填料混合。

[0141] 在第三十一实施方案中,本公开提供了根据第三十实施方案所述的方法,其中进行混合直到所述组合物均匀地着色。

[0142] 在第三十二实施方案中,本公开提供了制备经处理的填料的方法,所述方法包括用由下式表示的化合物处理填料:



[0144] 其中

[0145] R为氢或烷基;

[0146] X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基;

[0147] W为羟基、磺酸基团、膦酸基团、羧酸、-NHR<sup>1</sup>、环氧基或-Si(Y)<sub>x</sub>(Z<sup>1</sup>)<sub>3-x</sub>;

[0148] R<sup>1</sup>为氢、烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;

[0149] Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;

[0150] 每个Z<sup>1</sup>独立地为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、键合到另一个硅原子以形成硅氧烷的-O-,或共价键合到所述填料的表面的-O-,其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;并且

[0151] x为0或1。

[0152] 在第三十三实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案所述的方法,其中R为氢。

[0153] 在第三十四实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案或第三十三实施方案所述的方法,其中X为任选地插入有至少一个醚、酯、碳酸酯、氨基甲酸酯或亚芳基的亚烷基。

[0154] 在第三十五实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案至第三十四实施方案中任一项所述的方法,其中X为插入有-O-C(=O)-NH-并且任选地插入有-O-的亚烷基。

[0155] 在第三十六实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案至第三十五实施方案中任一项所述的方法,其中所述化合物通过共价键合、离子键合或氢键合中的至少一种键合到所述填料。

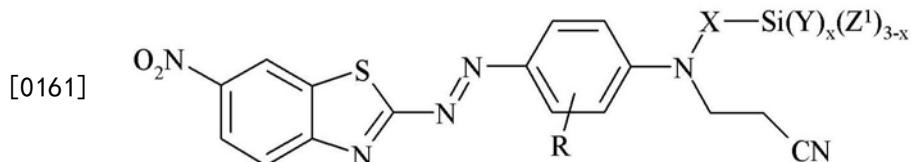
[0156] 在第三十七实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案至第三十六实施方案中任一项所述的方法,其中所述填料包含氧化铝、氧化锡、氧化锑、二氧化硅、氧化锆、二氧化钛、它们中的任意的混合氧化物、玻璃或陶瓷中的至少一种。

[0157] 在第三十八实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案至第三十六实施方案中任一项所述的方法,其中所述填料包含云母、硅灰石、滑石或粘土中的至少一种。

[0158] 在第三十九实施方案中,本公开提供了根据第三十二实施方案至第三十八实施方案中任一项所述的方法,其中所述填料为含硅填料、碳酸钙或偏硼酸钠。

[0159] 在第四十实施方案中,本公开提供了根据第三十九实施方案所述的方法,其中所述含硅填料包含中空玻璃元件。

[0160] 在第四十一实施方案中,本公开提供了根据第三十九实施方案或第四十实施方案所述的方法,其中所述化合物由下式表示:



[0162] 其中

[0163] R为氢或烷基;

[0164] X为亚烷基、芳基亚烷基或烷基亚芳基,其中亚烷基、芳基亚烷基和烷基亚芳基任选地插入有醚、硫醚、胺、酰胺、酯、硫酯、碳酸酯、硫代碳酸酯、氨基甲酸酯、硫代氨基甲酸酯、脲或硫脲中的至少一种,并且其中亚烷基任选地插入有亚芳基;

[0165] Y为烷基、芳基、芳基亚烷基或烷基亚芳基;

[0166] Z<sup>1</sup>为卤化物、羟基、烷氧基、芳氧基、酰氧基、聚亚烷氧基、键合到另一个硅原子以形成硅氧烷的-O-,或共价键合到所述填料的表面的-O-,其中烷氧基和酰氧基任选地被卤素取代,并且其中芳氧基任选地被卤素、烷基或卤代烷基取代;并且

[0167] x为0或1。

[0168] 在第四十二实施方案中,本公开提供了根据第四十一实施方案所述的方法,其中x为0,并且其中Z<sup>1</sup>为烷氧基。

[0169] 在第四十三实施方案中,本公开提供了根据第四十二实施方案所述的组合物,其中所述可固化组合物为烯-硫醇组合物。

[0170] 为了可更全面地理解本公开,给出如下实施例。应当理解,这些实施例仅为了进行示意性的说明,而不应被理解为是以任何方式限制本公开。

#### [0171] 实施例

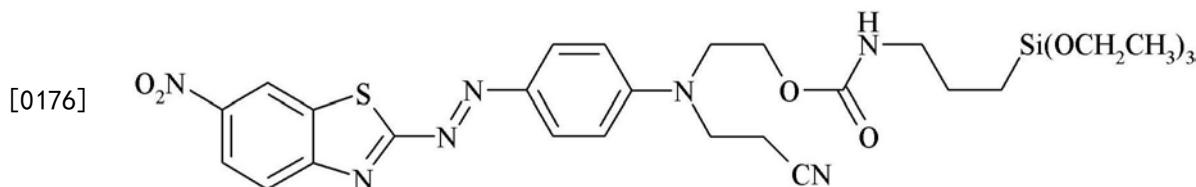
[0172] 除非另有说明,否则所有试剂都来自或购自精细化学品供应商,诸如密苏里州圣路易斯的西格玛-奥德里奇公司(Sigma-Aldrich Company, St. Louis, Missouri);马萨诸塞州比尔里卡的EMD密理博化学品公司(EMD Millipore Chemicals, Billerica, Massachusetts);马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts);新泽西州菲利普斯堡的J.T.贝克公司(J.T.Baker, Phillipsburg, New Jersey);英国多塞特郡普尔的BDH默克公司(BDH Merck Ltd., Poole, Dorset, UK)和马萨诸塞州安多弗的剑桥同位素实验室公司(Cambridge Isotope Laboratories, Inc., Andover, Massachusetts);或者可通过已知的方法合成。除非另有报道,否则所有比率均按重量百分比计。

[0173] 下面的缩写用于描述实施例:℃是指摄氏度,cm是指厘米,d<sub>6</sub>-DMSO是指氘代二甲基亚砜,mL是指毫升,mm指毫米,mmol指毫摩尔,μL是指微升,μmol是指微摩尔,NMR是指核磁共振,以及Pa是指帕斯卡。

[0174] 2-(4-(N-氰乙基-N-(2-羟乙基)氨基)苯偶氮基)-6-硝基苯并噻唑的合成:将5.00克(25.6mmol)2-氨基-6-硝基苯并噻唑添加到250mL烧瓶中的66mL的5:1(按体积计)的二氯

乙酸：乙酸溶液中，并通过加热到50°C持续15分钟溶解。将溶液冷却至0°C，然后在恒定搅拌下在10分钟的时间段内，缓慢添加到保持在0°C的250mL烧瓶中，该烧瓶中含有1.94克(28.1mmol)亚硝酸钠在13mL浓硫酸中的溶液。在搅拌另外的30分钟后，将该溶液缓慢地添加到也保持在0°C的250mL烧瓶中，该烧瓶中含有4.20克(22.1mmol)N-(2-氰乙基)-N-(2-羟乙基)苯胺在13mL乙酸中的混合物，并搅拌1小时。然后通过添加饱和碳酸钠水溶液来中和该反应混合物，直到反应混合物的pH为约7。通过真空过滤分离所得沉淀。将沉淀溶解于200mL二氯甲烷中，然后通过无水硫酸钠床干燥、过滤并且在旋转蒸发仪中浓缩。将所得固体通过如下步骤进一步纯化：加载到3cm×23cm的硅胶柱中，然后用丙酮：二氯甲烷溶液洗脱，其中按体积计的溶剂比率逐渐从10:90改变至30:70。将含有纯化合物的后续馏分合并，减压下浓缩，并且在约21°C下在0.3mm汞柱(40.0帕)的真空下干燥，得到4.30克紫色固体，随后通过NMR光谱确认为2-(4-(N-氰乙基-N-(2-羟乙基)氨基)苯偶氮基)-6-硝基苯并噻唑 [<sup>1</sup>H NMR (500MHz, d<sub>6</sub>-DMSO) δ 9.07 (dd, J=0.4, 2.4Hz, 1H), 8.32 (dd, J=2.4, 8.9Hz, 1H), 8.17 (dd, J=0.4, 8.9Hz, 1H), 7.91 (d, J=9.4Hz, 2H), 7.11 (d, J=9.4Hz, 2H), 4.99 (t, J=5.1Hz, 1H), 3.95 (t, J=7.1Hz, 2H), 3.73 (m, 4H), 2.91 (t, J=6.9Hz, 2H)]。

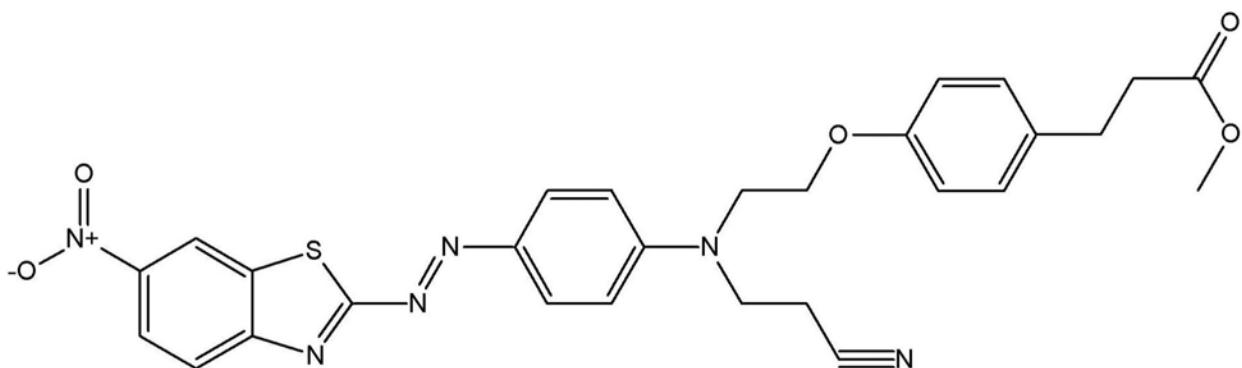
[0175] [3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-氨基甲酸2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙酯的合成：



[0177] 将140 $\mu$ L (567 $\mu$ mol) 3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基异氰酸酯添加到25mL烧瓶中,该烧瓶含有0.2012g (508 $\mu$ mol) 2-(4-(N-氰乙基-N-(2-羟乙基)氨基)苯偶氮基)-6-硝基苯并噁唑在10mL二甲基亚砜中的溶液。将该反应混合物加热至75℃并且在该温度下在氮气气氛下搅拌72小时,在此之后将1mL反应产物用于处理玻璃泡,如实施例1所述。

[0178] 3-[4-(2-{(2-氯乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸甲酯的合成：

[0179]

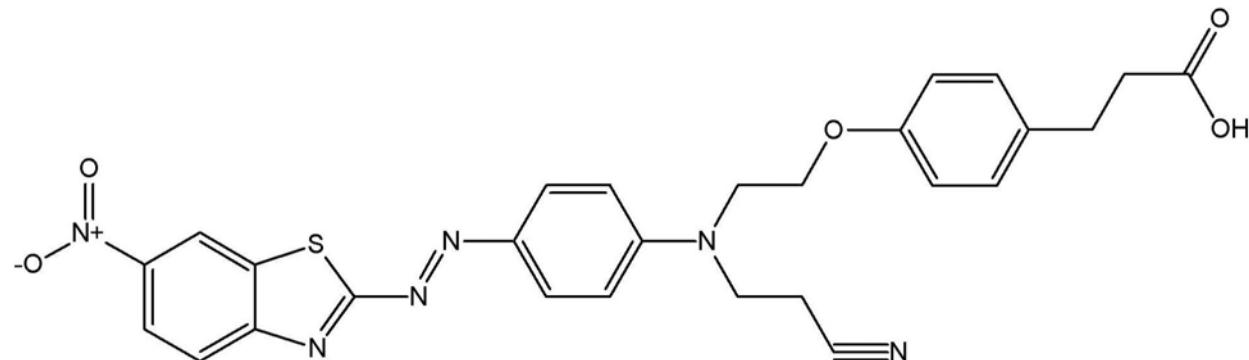


[0180] 在约21℃下,在50mL烧瓶中,将0.151g (381 $\mu$ mol) 3-{2-羟乙基}-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-丙腈、64.4mg (357 $\mu$ mol) 3-(4-羟苯基)-丙酸甲酯和0.117g (446 $\mu$ mol) 三苯基膦溶解于10mL四氢呋喃(THF)中。该溶液通过将烧瓶置于冰/水浴中冷却至0℃。该烧瓶配备有加料漏斗,加料漏斗含有110 $\mu$ L (559 $\mu$ mol) 偶氮二羧酸二异丙酯(DIAD)

在5mL的THF中的溶液。将DIAD/THF溶液在氮气气氛下在2小时的时间段内滴加到搅拌的反应混合物中，同时将温度保持在约0℃。当添加完成后，将反应混合物温热至约21℃。然后在约21℃下在氮气气氛下将反应混合物搅拌20小时。将反应混合物在旋转蒸发仪中浓缩。将所得材料在水(约50mL)和二氯甲烷( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (约50mL)之间进行分配。然后将有机层除去，并且将含水层用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取两次(每次约50mL)以上。将有机层合并、通过无水硫酸钠床干燥、过滤并且在旋转蒸发仪中浓缩。将所得固体通过如下步骤进一步纯化：加载到4cm×32cm的硅胶柱中，然后用约10:90(按体积计)的乙酸乙酯：二氯甲烷溶液洗脱。将含有纯化合物的后续馏分合并，减压下浓缩，并且然后在约21℃下在0.3mm汞柱(40.0帕)的真空下干燥，得到73.7mg固体，随后通过NMR光谱确认为3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸甲酯 [ $^1\text{H}$  NMR (500MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.72 (d,  $J=2.4\text{Hz}$ , 1H), 8.29 (dd,  $J=2.4, 8.8\text{Hz}$ , 1H), 8.12 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 1H), 8.00 (m, 2H), 7.11 (m, 2H), 6.82 (m, 2H), 6.79 (m, 2H), 4.20 (t,  $J=5.0\text{Hz}$ , 2H), 4.00 (t,  $J=5.0\text{Hz}$ , 2H), 3.99 (t,  $J=7.1\text{Hz}$ , 2H), 3.63 (s, 3H), 2.87 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H), 2.81 (t,  $J=7.1\text{Hz}$ , 2H), 2.57 (t,  $J=7.6\text{Hz}$ , 2H)]。

[0181] 3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸的合成：

[0182]



[0183] 3.6mg/mL的氢氧化锂(LiOH)水溶液通过将71.9mg的LiOH溶解于20mL去离子水中来制备。在20mL小瓶中，在约21℃下将56.7mg(102 $\mu\text{mol}$ )3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸甲酯溶解于4mL的THF中。将1.09mL的LiOH水溶液添加到含有甲酯染料/THF溶液的小瓶中。将该小瓶封盖并且将内容物在约21℃下在型号为“WRIST ACTION SHAKER MODEL 75”(得自宾夕法尼亚匹兹堡的伯勒尔科学公司(Burrell Scientific(Pittsburgh, Pennsylvania)))的机械振摇机上混合3小时。将反应混合物在旋转蒸发仪中浓缩。将所得材料在0.1N盐酸水溶液(HCl)(约25mL)和 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (约25mL)之间进行分配。然后将有机层除去，并且将含水层用 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 萃取两次(每次约25mL)以上。然后将有机层合并，通过无水硫酸钠床干燥，过滤并且在旋转蒸发仪中浓缩。将所得固体在约21℃下在0.3mm汞柱(40.0Pa)的真空下干燥，得到48.7mg固体，随后通过NMR光谱确认为3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸 [ $^1\text{H}$  NMR (500MHz, d-6丙酮)  $\delta$  8.95 (d,  $J=2.5\text{Hz}$ , 1H), 8.35 (dd,  $J=2.5, 8.8\text{Hz}$ , 1H), 8.17 (d,  $J=8.8\text{Hz}$ , 1H), 7.98 (m, 2H), 7.21 (m, 2H), 7.17 (m, 2H), 6.88 (m, 2H), 4.32 (t,  $J=5.4\text{Hz}$ , 2H), 4.16 (t,  $J=5.4\text{Hz}$ , 2H), 4.15 (t,  $J=7.1\text{Hz}$ , 2H), 3.00 (t,  $J=7.1\text{Hz}$ ,

2H), 2.82 (t, J=7.6Hz, 2H), 2.54 (t, J=7.6Hz, 2H) ]。

[0184] 实施例1

[0185] 将以商品名“GLASS BUBBLES S15”得自明尼苏达州圣保罗的3M公司 (3M Company (St.Paul, Minnesota)) 的0.9759克玻璃泡添加到含有20mL去离子水的100mL圆底烧瓶中，并且将悬浮液在21℃下搅拌10分钟。然后将玻璃泡通过真空过滤分离并且用10mL去离子水，之后用50mL乙醇洗涤。将1mL [3-(三乙氧基甲硅烷基)丙基]-氨基甲酸2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}乙酯添加到20mL玻璃小瓶中，之后添加5mL按体积计95%的乙醇水溶液，并且在21℃下在型号为“WRIST ACTION SHAKER MODEL 75”(得自宾夕法尼亚匹兹堡的伯勒尔科学公司 (Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania))) 的机械振摇机上混合5分钟。将小瓶从振摇机中移除，添加洗涤的玻璃泡，并且将小瓶返回到振摇机2小时。然后，将所得染色的玻璃泡通过真空过滤分离，用50mL乙醇，之后用足够的丙酮洗涤，直到洗脱液基本上无色。使所得粉红色玻璃泡在21℃下风干18小时。将0.30克染色的玻璃泡均匀混合到10.0克白色机动车主体填料，该主体填料已经从主体填料试剂盒的料筒分配，其以商品名“3M PREMIUM BODY FILLER, PART No.50597”得自3M公司 (3M Company)。所得的主体填料为粉红色。然后，将以商品名“BENOX B-50”得自阿肯色州海伦娜的硕津功能引发剂有限公司 (Syrgis Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas)) 的0.21克白色50%过氧化苯甲酰硬化剂糊剂在21℃下在调色板上与粉红色主体填料均匀混合45秒。12分钟后，获得无残留粉红色的硬化的白色主体填料。

[0186] 实施例2

[0187] 3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液通过将8.2mg的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸溶解于4.0mL的丙酮中来制备。将以商品名“SOCAL 31”得自比利时布鲁塞尔的苏威化工有限公司 (Solvay Chemicals, Inc. (Brussels, Belgium)) 的0.3020克超细未涂布的碳酸钙添加到20mL小瓶中，该小瓶中含有通过将300μL的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液添加到1.7mL丙酮中而制备的溶液。将该小瓶封盖并且将内容物在约21℃下在型号为“WRIST ACTION SHAKER MODEL 75”(得自宾夕法尼亚匹兹堡的伯勒尔科学公司 (Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania))) 的机械振摇机上混合2小时。将所得染色的碳酸钙通过真空过滤分离，并且用足够的丙酮洗涤，直到洗脱液基本上无色。将所得粉紫色碳酸钙粉末在约70℃下在0.3mm汞柱 (40.0Pa) 的真空下干燥2小时。将39.6mg染色的碳酸钙粉末均匀混合到5.15克白色机动车主体填料，该主体填料已经从主体填料试剂盒的料筒分配，其以商品名“3M PREMIUM BODY FILLER, PART No.50597”得自3M公司 (3M Company)。所得的主体填料为粉红色。然后，将以商品名“BENOX B-50”得自阿肯色州海伦娜的硕津功能引发剂有限公司 (Syrgis Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas)) 的0.120克白色50%过氧化苯甲酰硬化剂糊剂在21℃下在调色板上与粉红色主体填料均匀混合60秒。12分钟后，获得无残留粉红色的硬化的白色主体填料。

[0188] 实施例3

[0189] 3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液通过将8.2mg的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸溶解于4.0mL的丙酮中来制备。将以商品名“SOCAL 31”得自比利时布鲁塞尔的苏威化工有限公司 (Solvay Chemicals, Inc. (Brussels, Belgium)) 的0.3020克超细未涂布的碳酸钙添加到20mL小瓶中，该小瓶中含有通过将300μL的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液添加到1.7mL丙酮中而制备的溶液。将该小瓶封盖并且将内容物在约21℃下在型号为“WRIST ACTION SHAKER MODEL 75”(得自宾夕法尼亚匹兹堡的伯勒尔科学公司 (Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania))) 的机械振摇机上混合2小时。将所得染色的碳酸钙通过真空过滤分离，并且用足够的丙酮洗涤，直到洗脱液基本上无色。将所得粉紫色碳酸钙粉末在约70℃下在0.3mm汞柱 (40.0Pa) 的真空下干燥2小时。将39.6mg染色的碳酸钙粉末均匀混合到5.15克白色机动车主体填料，该主体填料已经从主体填料试剂盒的料筒分配，其以商品名“3M PREMIUM BODY FILLER, PART No.50597”得自3M公司 (3M Company)。所得的主体填料为粉红色。然后，将以商品名“BENOX B-50”得自阿肯色州海伦娜的硕津功能引发剂有限公司 (Syrgis Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas)) 的0.120克白色50%过氧化苯甲酰硬化剂糊剂在21℃下在调色板上与粉红色主体填料均匀混合60秒。12分钟后，获得无残留粉红色的硬化的白色主体填料。

基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液通过将8.2mg的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸溶解于4.0mL的丙酮中来制备。将得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥瑞奇公司(Sigma-Aldrich, Company (St. Louis, MO))的0.2997克颗粒状的偏硼酸钠水合物添加到20mL小瓶中,该小瓶中含有通过将600μL的3-[4-(2-{(2-氰乙基)-[4-(6-硝基-苯并噻唑-2-基偶氮)-苯基]-氨基}-乙氧基)-苯基]-丙酸在丙酮中的2.1mg/mL溶液添加到1.4mL丙酮中而制备的溶液。将该小瓶封盖并且将内容物在约21℃下在型号为“WRIST ACTION SHAKER MODEL 75”(得自宾夕法尼亚匹兹堡的伯勒尔科学公司(Burrell Scientific (Pittsburgh, Pennsylvania)))的机械振摇机上混合2小时。将所得染色的偏硼酸钠通过真空过滤分离,并且用足够的丙酮洗涤,直到洗脱液基本上无色。将所得粉紫色偏硼酸钠颗粒料在约70℃下在0.3mm汞柱(40.0Pa)的真空下干燥2小时。研钵和研杵用于将染色的偏硼酸钠颗粒料研磨成细粉。将21.7mg染色的偏硼酸钠粉末均匀混合到5.01克白色机动车主体填料,该主体填料已经从主体填料试剂盒的料筒分配,其以商品名“3M PREMIUM BODY FILLER, PART No. 50597”得自3M公司(3M Company)。所得的主体填料为粉红色。然后,将以商品名“BENOX B-50”得自阿肯色州海伦娜的硕津功能引发剂有限公司(Syrgis Performance Initiators, Inc. (Helena, Arkansas))的0.125克白色50%过氧化苯甲酰硬化剂糊剂在21℃下在调色板上与粉红色主体填料均匀混合60秒。12分钟后,获得无残留粉红色的硬化的白色主体填料。

[0190] 在不脱离本公开的范围和实质的条件下,本领域的技术人员可对本公开做各种修改和变更,并且应当理解,本发明不会不当地受限于本文中所述的示例性实施方案。