



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I681977 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：104130477

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 09 月 15 日

(51)Int. Cl. : C08F2/44 (2006.01)

C08J3/24 (2006.01)

C09J4/00 (2006.01)

C09J5/02 (2006.01)

(30)優先權：2014/09/16 美國

62/051,076

2014/09/17 美國

62/051,486

(71)申請人：美商 3M 新設資產公司 (美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)
美國

(72)發明人：湯普森 札查瑞 約翰 THOMPSON, ZACHARY JOHN (US)；田坂吉彥 TASAKA, YOSHIHIKO (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201248219A1

US 5290172

審查人員：楊謹瑋

申請專利範圍項數：19 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

自由基聚合作用之方法及使用該方法之物件

(57)摘要

一種固化一可固化組成物之方法，該方法包括：提供該可固化組成物；提供一基材，該基材具有設置於其上之至少一部分的一底漆，其中該底漆包含至少一種用於自由基固化該可固化組成物之經固定(immobilized)多價金屬化合物；以及將該可固化組成物與該底漆接觸，藉此導致該可固化組成物之至少部分固化。該可固化組成物包括至少一自由基可聚合之化合物及一 β -二羰基化合物。該方法可用於將基材黏著性接合及製備多種物件。

A method of curing a curable composition includes: providing the curable composition; providing a substrate having a primer disposed on at least a portion thereof, wherein the primer comprises at least one immobilized polyvalent metal compound for free-radically curing the curable composition; and contacting the curable composition with the primer, thereby causing at least partial curing of the curable composition. The curable composition includes at least one free-radically polymerizable compound and a beta-dicarbonyl compound. The method can be used for adhesive bonding of substrates and preparation of various articles.

指定代表圖：

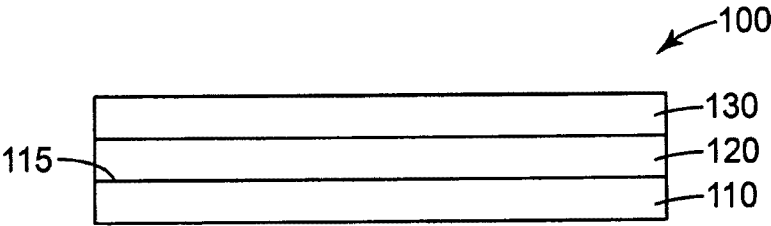


圖1

符號簡單說明：

- 100 . . . 物件
- 110 . . . 第一基材
- 115 . . . 底漆層；表面
- 120 . . . 層
- 130 . . . 第二基材

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】 自由基聚合作用之方法及使用該方法之物件

FREE-RADICAL POLYMERIZATION METHODS
AND ARTICLES THEREBY

【技術領域】

【0001】 本揭露係廣義地關於自由基聚合作用及自由基可聚合之可固化組成物。

【先前技術】

【0002】 許多乙烯基化合物係可藉由自由基聚合的。實例包括丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯、丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺、二烯丙基醚、以及苯乙烯。

【0003】 美國專利第 3,347,954 號 (Bredereck 等人) 中已敘述在存在有過氧化物及/或分子氧、鹵化物鹽、以及例如乙醯丙酮銅之銅化合物的情況下使用特定 β -二羰基 (即, 1,3-二羰基) 化合物對 (一或多種) 乙烯基化合物的自由基聚合作用。此類組成物會隨著時間導致該等乙烯基化合物之自由基聚合作用, 時間為越短越理想。由於該等組成物係自發性反應的, 慣常的做法是將其等作為一個二部分的系統 (例如在使用前才結合的一 A 部分及一 B 部分) 來提供。

【0004】 有機銅化合物 (例如乙醯丙酮銅) 可含有處在 +1 或 +2 氧化態 (oxidation state) 中之銅, 且一般在許多有機系統中具有良好的溶解性。然而, 在可固化組成物中包括此類銅化合物有一常見問題,

即該等銅化合物容易形成顏色，而可能不適合用於因美觀及/或功能因素而希望為無色的應用中。

【0005】 氣動起始劑系統係有用於在聚合反應之氧抑制會成為問題的應用中聚合丙烯酸單體。二部分丙烯酸之結構性黏著劑及液態光學清透黏著劑(LOCA, liquid optically clear adhesives)即為氧抑制產生一不理想之黏性表面的具體實例。

【0006】 若能有用於固化氣動自由基可聚合系統（例如上文所述者）的新方法將會很理想，尤其若這些方法能提供在一基材上固化前之延長儲放期限。

【發明內容】

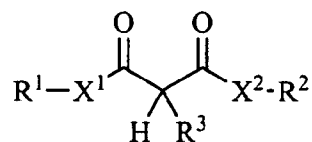
【0007】 本揭露克服了上述問題，方法是藉由將一多價金屬化合物固化(immobilize)於可固化組成物欲接合至之一基材的一底漆層中。當可固化組成物之組分接觸該多價金屬化合物，自由基聚合作用之起始即發生，由此至少部分固化該可固化組成物。一般而言，多價金屬化合物係存在於底漆層但不存在於可固化組成物中，然而少量的多價金屬化合物可被包括，只要它們不會實質上縮短可固化組成物之所欲儲放期限或不利地影響其美觀或黏著性。

【0008】 在第一態樣中，本揭露提供一種固化一可固化組成物之方法，該方法包含：

a) 提供可固化組成物，其中該可固化組成物包含：

至少一種自由基可聚合之化合物；以及

由下式表示之 β -二羰基化合物：



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一價鍵、O、S、 $-\text{N}^{\text{R}^4}-$ 、或 $-\text{C}^{\text{R}^4}-$ ，

其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

或 R^1 、 R^2 、或 R^3 中之任二者一起形成一五員環或六員環；

以及

- b) 提供一基材，該基材具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種多價金屬化合物，該至少一種多價金屬化合物用於自由基固化經固定於一黏合材料中之該可固化組成物；
- c) 將該可固化組成物與該底漆層之至少一部分接觸，藉此導致該可固化組成物之至少部分固化。

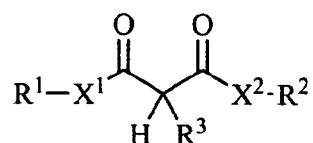
【0009】 在第二態樣中，本揭露提供一種物件，該物件包含：

一第一基材，其具有一表面，該表面具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種用於自由基固化一可固化組

成物之多價金屬化合物，且其中該至少一種多價金屬化合物係固定於一黏合材料中；

該至少一種多價金屬化合物與該可固化組成物之一經聚合反應產物，其中該可固化組成物包含：

- a) 至少一種自由基可聚合之化合物；以及
- b) 一由下式表示之 β -二羰基化合物



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一共價鍵、O、S、 $-\text{N}^{\text{R}^4}-$ 、或 $-\text{C}^{\text{R}^4}-$ ，

其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

或 R^1 、 R^2 、或 R^3 中之任二者一起形成一五員環或六員環。

【0010】 有利的是，本發明人已發現在底漆層中加入一小量的多價金屬鹽可改良黏著劑之黏合效能（其程度與在固化之前將銅分散於可固化黏著劑組成物中幾乎相同），同時提供增進的儲放期限。該等底漆塗層對黏著劑黏合效能的影響極小，而將銅完全省略會產生黏合強

度差的幾乎未固化黏著劑。使用含銅黏著劑係不理想或不可行的情況下，含銅的底漆可提供另一種接合材料的解決方案。

【0011】 如本文中所使用，用語「經固定的多價金屬化合物 (immobilized polyvalent metal compound)」意指該金屬化合物經併入一固態組成物（例如，一聚合物黏合材料），而非以一液態底漆組成物之部分存在。

【0012】 如本文中所使用，前綴「(甲基)丙烯醯基 ((meth)acryl)」係指丙烯醯基及/或甲基丙烯醯基。例如，(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯及/或甲基丙烯酸酯。

【0013】 如本文中所使用，術語「烴基(hydrocarbyl)」係指衍生自烴之單價基團。實例包括甲基、苯基及甲基環己基。

【0014】 如本文中所使用，術語「伸烴基(hydrocarbylene)」係指衍生自烴之二價基團。實例包括亞甲基、伸苯基及 1,3-丙烷-二基。

【0015】 一旦將實施方式及所附申請專利範圍納入考量，將進一步理解本發明之特徵及優點。

【圖式簡單說明】

【0016】 圖 1 係本揭露之物件 100 的示意側視圖。

【0017】 重複使用說明書及圖式中之參考元件符號，目的是要呈現本發明相同或類同之特徵或元件。應理解的是，所屬技術領域中具有通常知識者可擬出許多其他修改及實施例，其等仍屬於本揭露原理之範疇及精神。圖式未必按照比例繪製。

【實施方式】

【0018】 本揭露係關於用於使用一以多價金屬化合物為基底之起始劑系統將自由基可聚合之組成物固化之方法。一旦將該多價金屬化合物接觸該可固化組成物，固化藉由自由基聚合作用實行。

【0019】 該可固化組成物包含至少一種自由基可聚合之化合物，該自由基可聚合之化合物包含(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯醯胺、其他乙烯基化合物、及其組合中之至少一者。有用的自由基可聚合之化合物可包含具有一或多個（例如一個、兩個、三個、四個或更多個）自由基可聚合之基團的烯系不飽和化合物。

【0020】 合適的(甲基)丙烯酸酯之實例包括單-、二-、及多-(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯醯胺，例如 1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,3-伸丁基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-環己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇單甲基丙烯酸酯單丙烯酸酯、2-苯氧乙酯(甲基)丙烯酸酯、烷氧化環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧化己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧化新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、烯丙基(甲基)丙烯酸酯、雙[1-(2-(甲基)丙烯氧基)]-對-乙氧基-苯基-二甲基甲烷、雙[1-(3-(甲基)丙烯氧基-2-羥基)]-對-丙氧基苯基-二甲基甲烷、經己內酯改質之六(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、經己內酯改質之新戊二醇羥基特戊酸酯二(甲基)丙烯酸酯、環己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二丙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二三羥甲丙烷四(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(10)雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(20)三羥甲丙烷三(甲基)丙烯

酸酯、乙氧化(3)雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(3)三羥甲丙烷三
 (甲基)丙烯酸酯、乙氧化(30)雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(4)雙
 酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(4)新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧
 化(6)三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(9)三羥甲丙烷三(甲基)丙
 烯酸酯、乙氧化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、乙基(甲基)丙烯酸酯、乙
 烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、丙三醇三
 (甲基)丙烯酸酯、經羥基三甲基乙醛改質之三羥甲丙烷二(甲基)丙烯酸
 酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、壬基(甲基)丙烯酸酯、癸基(甲基)丙烯酸
 酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、三癸基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸異
 冰片酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸甲酯、乙二醇二(甲基)丙
 烯酸新戊基酯、正-(甲基)己基丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸
 酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯乙二醇(200)二(甲基)丙烯酸
 酯、聚乙烯乙二醇(400)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙烯乙二醇(600)二(甲
 基)丙烯酸酯、丙氧化(3)甘油基三(甲基)丙烯酸酯、丙氧化(3)三羥甲丙
 烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧化(5.5)甘油基三(甲基)丙烯酸酯、丙氧化(6)
 三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧化新戊基乙二醇二(甲基)丙烯酸
 酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、硬脂醯(甲基)丙烯酸酯、四烯乙二醇
 二(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、三環癸烷-二甲醇二(甲
 基)丙烯酸酯、三烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙
 烯酸酯、三丙烯乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、參(2-羥乙基)三聚異氰酸三
 (甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基丙烯酸醯胺、N-乙基
 吡咯烷酮、N-乙基己內醯胺、甲烯基雙(甲基)丙烯酸醯胺、雙丙酮(甲

基)丙烯酸胺、(甲基)丙烯酸基嗎啉、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化之單體的可共聚化混合物(例如美國專利第 4,652,274 號 (Boettcher 等人) 中者)、(甲基)丙烯酸酯化之寡聚物(例如美國專利第 4,642,126 號 (Zador 等人) 中者)、以及聚(乙烯系不飽和)胺甲酯基三聚異氰酸(例如美國專利第 4,648,843 號(Mitra)中所揭露者)。

【0021】 合適的自由基可聚合之乙烯基化合物之實例包括苯乙烯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯、以及鄰苯二甲酸二乙烯酯。其他合適的自由基可聚合之化合物包括如例如在 PCT 公開案第 WO 00/38619 號 (Guggenberger 等人)、第 WO 01/92271 號 (Weinmann 等人)、第 WO 01/07444 號 (Guggenberger 等人)、第 WO 00/42092 號 (Guggenberger 等人) 中所揭示之矽氧烷官能(甲基)丙烯酸酯，以及如例如在美國專利案第 5,076,844 號 (Fock 等人)、美國專利案第 4,356,296 (Griffith 等人)、EP 0 373 384 (Wagenknecht 等人)、EP 0 201 031 (Reiners 等人)、及 EP 0 201 778 (Reiners 等人) 中所揭示之氟聚合物官能(甲基)丙烯酸酯。

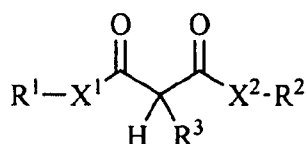
【0022】 合適的自由基可聚合之化合物可在單個分子中含有羥基及自由基活性官能基。此類材料之實例包括(甲基)丙烯酸羥基烷基酯，例如(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯、4-羥丁酸、聚(丙二醇)(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸 2-羥基丙酯、甘油單-或二-(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷單-或二-(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇單-、二-及三-(甲基)丙烯

酸酯、山梨糖醇單-、二-、三-、四-或五-(甲基)丙烯酸酯，以及 2,2-雙[4-(2-羥基-3-甲基丙烯醯氧基丙氧基)苯基]丙烷（雙 GMA）。

【0023】 合適的自由基可聚合之化合物可購自多種商業來源，例如 Sartomer Co., Exton, Pennsylvania，或者可藉由已知方法製備。

【0024】 通常，可固化組成物包括足夠量的自由基可聚合之化合物，以提供所欲之定型或硬化速率以及固化/硬化後所欲的總體性質。如果需要，可使用自由基可聚合之化合物的混合物。

【0025】 可固化組成物包含由下式表示之 β -二羰基化合物：



或其鹽。

【0026】 R^1 及 R^2 可獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或一個經取代烴基；較佳地， R^1 及 R^2 各具有 1 至 12 個碳原子，更佳 1 至 8 個碳原子，再更佳 1 至 4 個碳原子。例示性基團 R^1 及 R^2 包括甲基、乙基、異丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基、十六基、及十八基。一般而言，經取代烴基（其可係單取代或多重取代）之取代物的本質並不特別重要，但干擾自由基聚合作用之取代物應盡量少用或乾脆不用。例示性之經取代烴基包括烴基烴基團（例如，烴乙基及烴丙基）、烷氧基烴基團（例如，甲氧基乙基及甲氧乙氧）、烷醯基烴基團（例如，乙醯乙基及苯甲醯乙基）、鹵烷基團（例

如，氯乙基及二氯丙基)、以及二烷胺基烴基團(例如，二甲胺基丙基及二乙胺基乙基)。

【0027】 在一些實施例中， R^1 、 R^2 、及 R^3 中之任二者一起形成一五員環或六員環。在彼等實施例中， R^1 、 R^2 、及 R^3 中之二者可一起

表示(例如)一選自下列的二價團： $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ 、 O 、 S 、 $\text{—}\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}\text{—}$ 、或

$\left[\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array} \right]_y$ 、及其組合，其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基(較佳地具有 1 至 12 個碳原子、更佳 1 至 8 個碳原子、再更佳 1 至 4 個碳原子之烷基)，且 y 係 1、2、或 3。舉例而言， β -二羰基化合物可係 2,2-二甲基-1,3-二【口+罈】烷-4,6-二酮(米氏酸(Meldrum's acid))。例示性基團 R^4 包括氫、甲基、乙基、異丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基、十六基、及十八基。由 R^1 、 R^2 、及 R^3 中之二者一起形成的二價團的實例包括伸烷基、伸烷氧基、氧化羰氧基、羰基亞烷基、亞烷羰氧基、亞烷氧羰基、伸烷(烷基)胺基、以及二伸烷(烷基)胺基。若一併取得之 R^1 及 R^2 形成一 5-員環，則 X^1 或 X^2 中之至少一者係一共價鍵。

【0028】 R^3 可表示氫或具有 1 至 18 個碳原子之烴基。例示性基團 R^3 包括甲基、乙基、異丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二基、十六基、苯基、環己基、甲基環己基、及十八基。例示性之經取代烴基 R^3 包括 $\text{—CH}_2\text{C(=O)OR}_4$ ，其中 R_4 係如先前所定義(例如， R_4 可係 H、甲基、乙基、十二基、或十八基)。

【0029】 X^1 及 X^2 之各者獨立地表示一價鍵、O、S、 $-\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}-$ 、

或 $-\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{C}}}-$ ，其中 R^4 係如上所述。

【0030】 在一些實施例中， β -二羰基化合物包含巴比妥酸（即，

$\text{R}^3 = \text{H}$ ， X^1 及 X^2 均為 $-\overset{\text{R}^4}{\underset{|}{\text{N}}}-$ ，其中 $\text{R}^4 = \text{H}$ ，並且 R^1 及 R^2 一併為羰基）或其衍生物（例如，1,3-二烷基巴比妥酸）。合適的巴比妥酸衍生物之實例包括 1,3,5-三甲基巴比妥酸、1,3,5-三乙基巴比妥酸、1,3-二甲基-5-乙基巴比妥酸、1,5-二甲基巴比妥酸、1-甲基-5-乙基巴比妥酸、1-甲基-5-丙基巴比妥酸、5-乙基巴比妥酸、5-丙基巴比妥酸、5-丁基巴比妥酸、1-苄基-5-苯基巴比妥酸、以及 1-環己基-5-乙基巴比妥酸。

【0031】 有用之 β -二羰基化合物的鹽包括鹼金屬（例如，鋰、鈉、鉀、或銫）鹽、銨離子(NH_4^+)鹽、以及一級、二級、三級、及四級（即 1° 、 2° 、 3° 、以及 4° ）有機銨鹽(organoammonium salt)，較佳地具有 1 至 24 個碳原子。實例包括四丁銨、二苯基二甲銨、苯基三丁基銨、以及四乙銨基鹽。

【0032】 該 β -二羰基化合物可以任何的量存在於可固化組成物中，但較佳者的量係 0.1 至 20 重量百分比，較佳 1 至 10 百分比，不過亦可使用其他的量。

【0033】 選擇性但較佳地，該可固化組成物可進一步包含一或多種一般用以將該可固化組成物之固化時間縮短的有機過氧化物（例

如，單或多官能羧酸過氧化酯)。市售的有機過氧化物包括例如過氧羧酸之三級烷基酯、單過氧二羧酸之三級烷基酯、二過氧二羧酸之二(三級烷基)酯、過氧羧酸之仲烷基二酯、過氧二碳酸二烷基酯及單過氧碳酸之 OO-三級烷基 O-烷基二酯。例示性有機過氧化物包括過氧二碳酸二異丙酯、過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸三級戊酯、馬來酸三級丁基單過氧酯、過氧苯甲酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸三級丁酯、過氧-2-乙基己酸三級戊酯、單過氧碳酸 O-異丙基 O,O-三級丁酯、過氧碳酸二環己酯、過氧碳酸二肉豆蔻酯、過氧碳酸二鯨蠟酯、過氧碳酸二(2-乙基己基)酯、過氧碳酸 O,O-三級丁基 O-2-乙基己酯、過氧-3,5,5-三甲基己酸三級丁酯、過氧苯甲酸三級戊酯、過氧乙酸三級丁酯、過氧碳酸二(4-三級丁基環己基)酯、過氧新癸酸異丙苯酯、過氧新戊酸三級戊酯、氫過氧化異丙苯、以及過氧新戊酸三級丁酯。另外合適的有機過氧化物將係所屬技術領域中具有通常知識者所熟知。

【0034】 若存在，該選擇性有機過氧化物可以任何的量存在於可固化組成物中，但較佳者的量係 0.1 至 10 重量百分比，較佳 1 至 5 重量百分比，不過亦可使用其他的量。在一些實施例中，該可固化組成物可含有少量或不含有機過氧化物。舉例而言，該可固化組成物可基本上不含（例如，含有小於 1 重量%、小於 0.1 重量%，或者甚至含有小於 0.01 重量%）的有機過氧化物。

【0035】 選擇性但較佳地，該可固化組成物進一步包含四級銨鹵化物，該四級鹵化銨係至少部分可溶於該可固化組成物。四級銨鹵化物可加速自由基聚合速率。合適的四級銨鹵化物包括彼等具有 4 個烴

基（例如烷基、烯基、環烷基、芳烷基、烷芳基及/或芳基）者。較佳地，烴基係獨立地選自具有 1 至 18 個碳原子，更佳 1 至 12 個碳原子，更佳 1 至 4 個碳原子之烴基。合適的烴基的實例包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、十二基、十六基、及十八基、苄基、苯基、甲苯基、環己基、以及甲基環己基。例示性的合適的四級銨化合物包括四甲基銨鹵化物、四乙基銨鹵化物、四丙基銨鹵化物、四丁基銨鹵化物、乙基三甲基銨鹵化物、二乙基二甲基銨鹵化物、三甲基丁基銨鹵化物、三辛基甲基銨鹵化物、以及苯基三丁基銨鹵化物。任何鹵離子（例如 F、Cl、Br、I）均可用於四級銨鹵化物中，但較佳地，鹵離子係氯離子或溴離子。

【0036】 若存在，該四級銨鹽可以任何的量存在於可固化組成物中，但較佳者的量係 0.01 至 5 重量百分比，較佳 0.1 至 2 百分比，不過亦可使用其他的量。

【0037】 根據本揭露之可固化組成物可選擇性地包括添加劑，例如，一或多種填充劑、抗氧化劑、塑化劑、賦黏劑、光起始劑、增稠劑、芳香劑、受阻胺光穩定劑(HALS)、UV 穩定劑、抑制劑（例如，其可伴隨自由基可聚合之化合物）、塗布助劑、搖變減黏膠(thixotropes)、偶合劑、韌化劑、或其組合。填充劑的實例包括二氧化矽、黏土、以及表面改質的黏土。例示性韌化劑包括彈性材料，例如各種合成橡膠（例如，甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯(MBS)共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)共聚物、線性聚胺甲酸酯、丙烯腈-丁二烯橡膠、苯乙烯-丁二烯橡膠、氯丁二烯橡膠、丁二烯橡膠、以及天然

橡膠。其中，丙烯腈-丁二烯橡膠由於其在可固化組成物中之典型良好的溶解性而特別有用。韌化劑可單獨或組合使用。

【0038】 將該可固化組成物與該多價金屬化合物在底漆塗層中接觸以導致該可固化組成物之至少部分固化（較佳地實質上完全固化）。選擇性地，在該可固化組成物與該多價金屬化合物接觸時加熱該可固化組成物係可進行的，不過這一般並非必要。

【0039】 有用於固化該可固化組成物之多價金屬化合物包括習知用於本文中所揭露之類型的固化系統之彼等金屬鹽、錯合物及/或鉈合物（較佳地可溶於該可固化組成物中）。實例包括鹽、及/或鉈合物、有機陰離子（例如，具有 1 至 18 個碳原子之有機酸的共軛鹼 (conjugate base)）與多價金屬與（例如）下列之鹽、鉈合物及/或錯合物：銅(II)（例如，銅(II)乙醯丙酮、銅(II)環烷、銅(II)乙酸鹽、銅(II)(甲基)丙烯酸酯、銅(II)水楊酸鹽、以及銅與硫脲或乙二胺四醋酸之錯合物）、鈷(II)及鈷(III)（例如，鈷(II)辛酸、鈷(II)琥珀酸鈷(II)環烷、鈷(II)樹脂酸鹽、及鈷(II)亞麻油酸鹽、環烷二羧酸半酯及具有鈷乙醯乙酸酯之類型之類鉈合物鍵結鈷(chelate-like bound cobalt)的化合物、以及鈷(II)雙(乙醯丙酮)、鈷(III)參(乙醯丙酮)、以及 2-乙醯基環戊酮及環戊酮-2-羧酸甲基酯之鈷錯合物）；鐵(III)（例如，鐵(III)(甲基)丙烯酸酯、鐵(III)乙醯丙酮酸）、錳(II)（例如，錳(II)雙(乙醯丙酮)）、錳(III)（例如，錳(III)參(乙醯丙酮)）、以及鈷(III)（例如，鈷(III)參(乙醯丙酮)）。進一步實例包括銅(II)或銅(III)、鈷(II)及鈷(III)、鐵(II)及鐵(III)、錳(II)及錳(III)之氯化物、氫氧化物、碳酸鹽、

碳酸氫鹽、硫酸、硝酸鹽、以及乙酸鹽。亦可使用其他多價重金屬，只要其等能夠促進可固化組成物之固化。

【0040】 可以任何有效用的數量將多價金屬化合物添加至底漆組成物。較佳地，添加至底漆之多價金屬化合物的數量在 0.0005 至 0.5 重量百分比的範圍內，較佳地銅和鈷化合物為 0.0005 至 0.05 重量百分比，而鐵和錳化合物為 0.005 至 0.5 重量百分比。

【0041】 有用於實作上述實施例的例示性基材包括：玻璃（例如，作為平板玻璃、玻璃片、玻璃窗），或電子顯示窗（例如，LCD 顯示器或電漿顯示器）；偏光器；可撓性電路；電路板；管路系統；塑膠膜、塑膠部件或塑膠片（例如，丙烯-丁二烯-苯乙烯樹脂(ABS)塑膠、聚甲基丙烯酸甲酯、聚碳酸酯、或聚酯）；金屬（例如，上漆或未上漆的）；陶瓷；矽；以及木頭。

【0042】 在一實施例中，至少一第一基材之一表面的一部分經塗布有一底漆組成物，該底漆組成物包含該多價金屬化合物、一有機聚合物或其前驅物、以及可選的液態載體。該底漆組成物可（例如）藉由以習用手段混合其組分來製備。該底漆組成物一經乾燥及/或固化即在該第一基材上形成一含有聚合物黏著材料的底漆層。合適之液態載體的實例包括揮發性有機溶劑（例如，礦油精、酒精、酮類、及酯）、水、及其組合。如所屬技術領域中所熟知之彼等塗布方法（例如，刷塗、擦塗、及浸塗）一般係有效於（例如）將該底漆組成物施加至該基材。

【0043】 該底漆組成物可包括至少一耦合劑（即，作為一有機聚合前驅物）及/或一有機聚合物。

【0044】 有用之耦合劑包括矽烷耦合劑、鈦酸鹽耦合劑、及鋇基底耦合劑。這些耦合劑一般係可水解（例如，水分可固化）以形成經交聯組成物（一般係有機聚合物）。

【0045】 合適之矽烷耦合劑的實例包括環氧官能性矽烷耦合劑（例如，2-(3,4-環氧環己基)乙基三乙氧矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧矽烷、5,6-環氧己基三乙氧矽烷、(3-乙二醇氧基丙基)三乙氧矽烷、及(3-乙二醇氧基丙基)三甲氧矽烷）；氫硫基官能性矽烷耦合劑（例如，3-氫硫丙基三甲氧矽烷及 3-氫硫基丙基三乙氧矽烷）；胺官能性矽烷耦合劑（例如，N-甲基胺丙基三甲氧矽烷、4-胺丁基三乙氧矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺基丙基-三甲氧矽烷、(胺乙基胺甲基)苯乙基三甲氧矽烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三乙氧矽烷）。矽烷耦合劑可以（例如）習用技術製成，或可購自（例如）下列商業供應商：Gelest, Inc., Morrisville, Pennsylvania；GE Plastics, Pittsfield, Massachusetts；以及 United Chemical Technologies, Inc., Horsham, Pennsylvania。

【0046】 有用之耦合劑的一第二類型包含有機鈦酸鹽。美國專利第 4,473,671 號(Green)中識別出可用的鈦酸鹽耦合劑。上述之具體實例包括：異丙基三異十八醯基鈦酸鹽、異丙基三(月桂基-十四基)鈦酸鹽、異丙基異十八醯基甲丙烯酸鈦酸鹽；異丙基三(十二基-苯磺醯基)鈦酸鹽、異丙基異十八醯基二丙烯酸鈦酸鹽、異丙基三(二異辛基磷酸)三(二辛基焦磷酸)鈦酸酯；以及異丙基三丙烯酸醯基鈦酸鹽。有機鈦酸

鹽可以（例如）習用技術製成，或可（例如）以「Tyzor」（例如，TYZOR LA 及 TYZOR 131 有機鈦酸鹽）之商標名稱購自（例如）商業供應商 E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Delaware。

【0047】 根據本發明之可用的一第三級耦合劑包含以鋯為基底之耦合劑，例如美國專利第 4,539,048 號(Cohen)中所述之鋯鋁酸鹽。

【0048】 該底漆組成物一經乾燥，這些耦合劑可自凝聚以形成一聚合物。

【0049】 替代或附加地，該底漆組成物可包括一經乾燥即形成一黏合劑的一有機聚合物。合適的聚合物較佳係薄膜形成，且可包括（例如）聚酯、丙烯酸聚合物、聚碳酸酯、聚縮醛、聚氯乙烯、以及聚胺基甲酸酯。

【0050】 該底漆組成物/底漆層中之各成分的量並不受限，且基於所欲性質一般係容易決定的。在液態載體蒸發之後，殘留的底漆塗層包括多價金屬化合物及可經交聯或非經交聯的一有機聚合物。在此狀態中，該多價金屬化合物係經固定，且可長時間儲放，一般不會有負面效應。在一些實施例中，該可固化組成物經塗布至第二基材之一表面上，且該二個基材經放置在一起以將該可固化組成物夾在該底漆層與該第二基材之該表面間，藉此引起該可固化組成物之固化並將該二個基材接合在一起，如圖 1 所示。在其他實施例中，該可固化組成物經施加至該殘留的底漆層，及接著選擇性地施加至置於該可固化組成物上之第二基材。

【0051】 現請參照圖 1，物件 100 包含具有底漆層 115 之第一基材 110 及選擇性第二基材 130。層 120 包含該可固化組成物之一反應產物，且該經固定多價金屬化合物係設置於表面 115 上。層 120 係設置於第一基材 110 及第二基材 130 間。

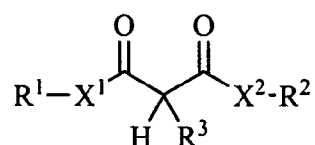
本發明之精選實施例

【0052】 在第一實施例中，本揭露提供一種固化一可固化組成物之方法，該方法包含：

a) 提供可固化組成物，其中該可固化組成物包含：

至少一種自由基可聚合之化合物；以及

由下式表示之 β -二羰基化合物：



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一共價鍵、O、S、 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 、或 $\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{R}^4 \end{array}$ ，

其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

或從 R^1 、 R^2 、或 R^3 一併任取二者以形成一五員環或六員環；以及

- b) 提供一基材，該基材具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種多價金屬化合物，該至少一種多價金屬化合物用於自由基固化經固定於一黏合材料中之該可固化組成物；
- c) 將該可固化組成物與該底漆層之至少一部分接觸，藉此導致該可固化組成物之至少部分固化。

【0053】 在第二實施例中，本揭露提供一種根據第一實施例之方法，其中該可固化組成物係基本上無有機過氧化物。

【0054】 在第三實施例中，本揭露提供一種根據第一實施例之方法，其中該可固化組成物進一步包含一有機過氧化物。

【0055】 在第四實施例中，本揭露提供一種根據第一至第三實施例中任一者之方法，其中該可固化組成物進一步包含一四級銨鹵化物。

【0056】 在第五實施例中，本揭露提供一種根據第一至第四實施例中任一者之方法，其中該 β -二羰基化合物包含 1,3-二烴基巴比妥酸或其衍生物。

【0057】 在第六實施例中，本揭露提供一種根據第一至第五實施例中任一者之方法，其中該至少一多價金屬化合物包含銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)、錳(II)、及錳(III)中之至少一者。

【0058】 在第七實施例中，本揭露提供一種根據第一實施例至第六實施例中任一者之方法，其中該至少一種自由基可聚合之化合物包含一自由基可聚合之多官能(甲基)丙烯酸酯。

【0059】 在第八實施例中，本揭露提供一種根據第一至第七實施例中任一者之方法，其中該底漆層包含一有機聚合物。

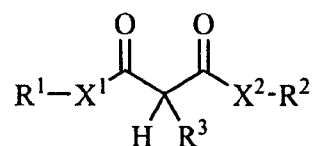
【0060】 在第九實施例中，本揭露提供一種根據第一至第八實施例中任一者之方法，其中該基材包含一偏光器。

【0061】 在第十實施例中，本揭露提供一種物件，其包含：

一第一基材，其具有一表面，該表面具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種用於自由基固化一可固化組成物之多價金屬化合物，且其中該至少一種多價金屬化合物係固定於一黏合材料中；

該至少一種多價金屬化合物與一可固化組成物之一經聚合反應產物，其中該可固化組成物包含：

- a) 至少一種自由基可聚合之化合物；以及
- b) 一由下式表示之 β -二羰基化合物



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一價鍵、O、S、 $-\overset{\overset{R^4}{|}}{N}-$ 、或 $-\overset{\overset{R^4}{|}}{\underset{\underset{R^4}{|}}{C}}-$ ，

其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，
或從 R^1 、 R^2 、或 R^3 一併任取二者以形成一五員環或六員環。

【0062】 在第十一實施例中，本揭露提供一種根據第十實施例之物件，其中該反應產物接觸一第二基材，且其中該反應產物經至少部分設置於第一基材與該第二基材間。

【0063】 在第十二實施例中，本揭露提供一種根據第十一實施例之物件，其中該第二基材包含玻璃。

【0064】 在第十三實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十二實施例中任一者之物件，其中該第一基材進一步包含玻璃。

【0065】 在第十四實施例中，本揭露提供一種根據第十一至第十三實施例中任一者之物件，其中該第二基材包含一偏光器。

【0066】 在第十五實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十四實施例中任一者之物件，其中該可固化組成物係基本上無有機過氧化物。

【0067】 在第十六實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十四實施例中任一者之物件，其中該可固化組成物進一步包含一有機過氧化物。

【0068】 在第十七實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十六實施例中任一者之物件，其中該可固化組成物進一步包含一四級銨鹵化物。

【0069】 在第十八實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十七實施例中任一者之物件，其中該 β -二羰基化合物包含 1,3-二烴基巴比妥酸或其衍生物。

【0070】 在第十九實施例中，本揭露提供一種根據第十至第十八實施例中任一者之物件，其中該至少一多價金屬化合物包含銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)、錳(II)、及錳(III)中之至少一者。

【0071】 在第二十實施例中，本揭露提供一種根據第十實施例至第十九實施例中任一者之物件，其中該至少一種自由基可聚合之化合物包含一自由基可聚合之多官能(甲基)丙烯酸酯。

【0072】 本發明之目的及優點係藉由以下之非限定實例來進一步說明，但不應過度解讀這些實例中詳述的特定材料及其用量、以及其他條件而限制本發明。

實例

【0073】 除非另有說明，本說明書中之實例及其餘部分中的份數、百分率、比率等所依據的全都是重量。

【0074】 表 1，以下列出使用於實例中的縮寫及材料來源。

表 1

化合物	說明及/或來源
HEMA	2-羥乙基甲基丙烯酸酯，此係丙烯酸酯單體，可得自 Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts
THFMA	四氫糠基甲基丙烯酸酯，此係丙烯酸酯單體，可得自 Sartomer Co., Exton, Pennsylvania
SR541	乙氧化雙酚-A 二甲基丙烯酸酯，此係二官能性丙烯酸酯單體，可得自 Sartomer Co.
SSM44	胺基甲酸丙烯酸酯類寡聚物，可以「Art Resin SSM44」得自 Negami Chemical Industrial Co., Ltd., Ishikawa, Japan
LA	月桂基丙烯酸酯，此係丙烯酸酯單體，可得自 Osaka Organic Chemical Industry Ltd., Osaka, Japan
DMAA	N,N-二甲基丙烯醯胺，此係丙烯醯胺單體，可以「DMAA」得自 KJ Chemicals Corporation, Tokyo, Japan
1-苄基-5-苯基巴比妥酸	可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
DAS	二甲基乙醯化丁二酸酯，可得自 Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts
t-丁基 3,5,5-三甲基過氧己酸酯	得自 Acros Organics, Antwerp, Belgium
異丙苯氫過氧化物	以「Percumyl H-80」得自 NOF Corporation, Tokyo, Japan
TPO	聯苯(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-氧化膦，可以「LUCIRIN TPO」得自 BASF, Florham Park, New Jersey
PLAS	得自 Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee 的 BENZOFLEX 9-88 塑化劑
HFS	CAB-O-SIL TS-720 經疏水性處理之煙化矽石，得自 Cabot Corp., Boston, Massachusetts
NH ₄ Cl	氯化苄基三丁基銨，得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
氯化甲基三辛基銨	可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
NBR	得自 Lanxess, Pittsburgh, Pennsylvania 之 BAYMOD N 34.52 丙烯腈-丁二烯橡膠
AMSIL	得自 Wacker Chemie AG, Munich, Germany 之 WACKER HDK H18 高溫分解非晶矽
KE311	得自 Arakawa Chemical Industries, Ltd., Osaka, Japan 之 PINECRYSTAL KE-311 之氫化松酯
DOA	可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin 之雙(2-乙基己基)己二酸

AOX	三-壬基苯磷酸鹽，以「ADEKASTAB 1178」得自 Adeka Corporation, Tokyo, Japan
BL-S	聚乙烯丁醛樹脂，以「S-LEC BL-S」得自 Sekisui Chemical Company Ltd., Osaka, Japan
EtOH	乙醇，可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
BuOH	正丁基醇，可得自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, Wisconsin
PRIM94	得自 3M Company, St. Paul, Minnesota 之 TAPE PRIMER 94 含聚合物溶液基底黏著性底漆
AP-115	得自 3M Company, St. Paul, Minnesota 之 SILANE GLASS TREATMENT AP115 矽烷黏著性底漆，含有 3-(三甲氧基矽基)丙基縮水甘油醚矽烷耦合劑
CuNaphth	環烷酸銅(II)，77%存於礦油精中，得自 Strem Chemicals, Inc., Newburyport, Massachusetts

組成物 A 及組成物 B 之製備

【0075】 下列組成物之各者係由稀釋劑、觸變劑、起始劑分子、以及有機過氧化物組成。該等組成物之組分係使用得自 FlackTek Inc., Landrum, South Carolina 之 DAC 400 FVZ SPEEDMIXER 在杯中以每分鐘 2,000 轉數(rpm)混合 30 秒再以 2,500 rpm 混合 30 秒。查核該等杯以確保起始劑分子及觸變劑經充分分散。組成物 A 及 B 的配方報告於下方表 2。

表 2

組分	組成物， 組分之重量百分比	
	A	B
PLAS	84	84
HFS	2.5	0
AMSIL	0	2.5
1-苄基-5-苄基巴比妥酸	11	11
三級丁過氧-3,5,5-三甲基己酸乙 烯	2.5	2.5

組成物 C 及組成物 D 之製備

【0076】 組成物 C 至組成物 D 之各者含有至少一個可聚合甲基丙烯酸酯單體及一個銨鹵化物鹽分子氧。將該銨鹵化物鹽分子氧於一小瓶中搖動直到完全溶解於該（等）甲基丙烯酸酯單體。該等組成物係以表 3（下表）中所列之量製備。

表 3

組分	組成物， 組分之重量份數	
	C	D
THFMA	93	0
HEMA	4.75	97.75
NH ₄ Cl	0.25	0.25

底漆組成物 E 至底漆組成物 H 之製備

【0077】 底漆組成物 E 至底漆組成物 H 之各者含有一可商業購得的液態底漆及（選擇性地）銅鹽。將該銅鹽之液態溶液添加至該液態底漆並搖動，直到該銅鹽完全溶解或分散且該組成物呈現均勻的顏色。該等底漆組成物係使用表 4（下表）中所列之量製備。

表 4

組分	底漆組成物， 組分之重量份數			
	E	F	G	H
PRIM94	100	100	0	0
AP-115	0	0	100	100
CuNaphth	0	0.001	0	0.001

實例 1 至實例 4 與比較例 A 至比較例 F

【0078】 對於下列實例及比較例之各者，使用異丙醇擦拭 FISHER Plain 25 × 75 × 1.0 mm 載玻片(Microscope Slide)並空氣風乾 30 分鐘。對於實例 1 至實例 4 及比較例 A 至比較例 D，經清潔之載玻片經浸塗於該等指定之底漆組成物中，並再空氣風乾 30 分鐘，得到一乾燥（非液態）塗層。比較例 E 及 F 並不含有一底漆塗層。

【0079】 對於下列實例及比較例之各者，組成物 C 或組成物 D (4 mL)及組成物 A (0.4 mL)被混合於一小瓶中。接著將三滴得到的可固化組成物置於一前述之經浸塗載玻片上，並以一蓋玻片覆蓋。當蓋玻片可以手推動而不會跨基材移動時，即確立各實例之固化時間。固化時間報告於表 5（下表）。

表 5

	底漆組成物	存在銅	使用之組成物	固化時間， 以分鐘計
實例 1	F	是	A、C	10
實例 2	H	是	A、C	13
實例 3	F	是	A、D	2
實例 4	H	是	A、D	3
比較例 A	E	否	A、D	30
比較例 B	G	否	A、C	30
比較例 C	E	否	A、D	5
比較例 D	G	否	A、D	5
比較例 E	N/A	否	A、C	30
比較例 F	N/A	否	A、C	5

組成物 I 及組成物 J 之製備

【0080】 製備二種丙烯酸結構性黏著樹脂，其中一種含有一可溶性銅鹽而另一種不含，組成物 I 及 J 之細節列於表 6。藉由在一瓶中將



NBR 分散於 THFMA 中，接著將該瓶轉動整夜，以得到一清透溶液，以製備一含有 79.3 分 THMFA 及 20.7 分 NBR 之備用溶液。將該鹵化物鹽分子氧添加至 HEMA 並搖動直至溶解，以製備一在 HEMA 中含有 20 重量百分比之氯化苄基三丁基銨的備用溶液。接著將組成物 I 及 J 的組分使用得自 FlackTek Inc., Landrum, South Carolina 之 DAC 600.1 VAC-P SPEEDMIXER 在杯中以 2500 rpm 混合 4 分鐘。

表 6

組分	組成物， 組分之重量份數	
	I	J
THFMA/NBR 備用溶液	76.9	76.9
SR541	10.3	10.3
HEMA/NH ₄ Cl 備用	8.2	8.2
AMSIL	4.6	4.6
CuNaphth	0.001	0

【0081】 示於表 7 之組成物 B 及組成物 I 或 J 經載入 10:1（組成物 I 或 J :組成物 B）之匣的 10 分間格中並透過一靜電混合噴嘴配給。得到的可固化組成物係用來將重疊剪力樣本(overlap shear sample)接合於聚碳酸酯(PC)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑膠(ABS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、及聚碳酸酯/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯摻合(PC/ABS)基材上。對於下列實例及比較例之各者，以異丙醇擦拭該等重疊剪力基材並空氣風乾 30 分鐘。對於實例 5 至實例 6 及比較例 G 至比較例 L，經清潔之重疊剪力樣本經浸塗於該等指定之底漆組成物中，並再空氣風乾 30 分鐘，得到一乾燥（非液態）塗層。比較例 M 及 N 並不含有一

底漆塗層。重疊剪力樣本係 1.0 in × 4.0 in × 0.12 in (2.54 cm × 10.2 cm × 0.03 cm)之長方形試片，使用直徑 3 至 5 mil (76-127 微米)之隔珠(spacer bead)及一 0.5 in (1.27 cm)之重疊。該接合線在固化期間係使用接合鉗固持。測試係以一測力器(load cell)進行，實施係 2 吋/min (5.08 cm/min)的拉力。這些測試的結果顯示於表 7 (下表)。

表 7

	使用之組成物	組成物含銅？	底漆組成物	底漆含銅？	重疊剪力強度，psi (MPa)			
					聚碳酸酯	ABS 塑膠	PMMA	聚碳酸酯/ABS 塑膠
實例 5	B、J	否	F	是	837 (5.77)	753 (5.19)	570 (3.93)	785 (5.41)
實例 6	B、J	否	H	是	710 (4.90)	747 (5.15)	559 (3.85)	938 (6.47)
比較例 G	B、I	是	E	否	902 (6.22)	727 (5.01)	657 (4.53)	920 (6.34)
比較例 H	B、I	是	G	否	812 (5.60)	976 (6.73)	823 (5.67)	1023 (7.05)
比較例 I	B、J	否	E	否	171 (1.18)	61 (0.42)	247 (1.70)	126 (0.87)
比較例 J	B、J	否	G	否	184 (1.27)	92 (0.63)	315 (2.17)	191 (1.32)
比較例 K	B、J	是	F	是	865 (5.96)	728 (5.02)	656 (4.52)	869 (5.99)
比較例 L	B、I	是	H	是	815 (5.62)	690 (4.76)	750 (5.17)	870 (6.00)
比較例 M	B、J	否	N/A	N/A	175 (1.21)	70 (0.48)	161 (1.11)	162 (1.12)
比較例 N	B、I	是	N/A	N/A	881 (6.07)	780 (5.38)	685 (4.72)	925 (6.38)

可固化組成物 K 之製備

【0082】 製備可固化組成物 K，其配方列於表 8 (下表)。該組成物的所有組分（除了異丙苯氫過氧化物外）係使用得自 Thinky

Corporation, Tokyo, Japan 之 Planetary Centrifugal Mixer （離心式攪拌機） THINKY MIXER AR-250 以混合模式於一玻璃瓶中混合 15 分鐘。該瓶經檢查以確保 TPO 經完全溶解且該組成物係均勻的。在冷卻至室溫後，添加異丙苯氫過氧化物並將該組成物以混合模式額外混合 2 分鐘。

表 8

組分	可固化組成物， 組分之重量百分比
	K
SSM44	62.5
LA	7.3
DMAA	5.2
KE311	10.4
DOA	10.4
DAS	1.0
異丙苯氫過氧化物	1.0
氯化甲基三辛基銨	0.3
TPO	1.0
AOX	1.0

組成物 L 及組成物 M 之製備

【0083】 製備底漆組成物 L 及 M 之各者，將組分使用 THINKY MIXER AR-250 以混合模式在一玻璃瓶中混合 10 分鐘，直到該等組成物係均勻且透明的。該等組成物係以表 9（下表）中所列之量製備。

表 9

組分	底漆組成物， 組分之重量份數	
	L	M
EtOH	75.0	75.0

BuOH	3.9	3.9
BL-S	13.2	13.2
SSM44	7.9	7.9
CuNaphth	0.01	0

【0084】 底漆組成物 L 及 M 之固化效能經使用一模型影像顯示構造(model image display construction)測試。一偏光器 (HLMC2-5610NHCRE, 0.125 mm 厚, 得自 Sanritz Corporation, Toyama, Japan) 經層壓至一 26 × 76 × 1.0 mm 之玻璃基材, 以「Pre-Cleaned Micro Slide Glass S1111」之名得自 Matsunami Glass Ind., Ltd., Osaka, Japan, 使用 3M Optically Clear Adhesive 8146-1。將底漆組成物 L 及 M 使用一刷施加至一第二玻璃基材, 將該底漆空氣風乾 30 分鐘, 得到一乾燥 (非液態) 塗層。該乾燥塗層之重量經控制大約為 0.0005 g/cm²。將組成物 K (0.4 g)置於該乾燥底漆塗層上並接觸該偏光器層壓玻璃基材之偏光器面。使用聚苯二甲酸乙二酯間隔片(spacer shim)以將該底漆玻璃基材與該偏光器間的厚度維持在恆定的 0.004 吋 (0.1 mm)。實例 7 及反例 O 之構造物和評估係在一低光度環境中進行以將黏著劑對 UV 之暴露最小化。該黏著劑的狀態係在接合後的 30 及 60 分鐘觀察, 而該等構造物係在 24 小時後摧毀, 以判定該黏著劑之最終固化狀態。這些測試的結果顯示於表 10 (下表)。

表 10

	可固化組成物	底漆組成物	底漆含銅?	黏著劑狀態		
				30 分鐘	60 分鐘	24 小時
實例 7	K	L	是	液體	彈性固體	固體
比較例 O	K	M	否	液體	液體	液體

【0085】 以上專利證申請書中所引用的文獻、專利及專利申請案，全都以一致的方式引用全文併入本文中。若併入的文獻與本申請書之間存在不一致或衝突之部分，應以前述說明中之資訊為準。前述為了讓該項技術領域中具有通常知識者能夠實行本發明的實施方式，不應解讀為限制本發明之範疇，本發明之範疇係由申請專利範圍及所有其均等論述所界定。

【符號說明】

【0086】

100...物件

110...第一基材

115...底漆層；表面

120...層

130...第二基材

I681977

發明摘要

※ 申請案號：104130477

※ 申請日：

104年9月15日

※IPC分類：C08F 2/44 (2006.01)

C08J 3/24 (2006.01)

C09J 4/00 (2006.01)

C09J 5/02 (2006.01)

【發明名稱】 自由基聚合作用之方法及使用該方法之物件

FREE-RADICAL POLYMERIZATION METHODS

AND ARTICLES THEREBY

【中文】

一種固化一可固化組成物之方法，該方法包括：提供該可固化組成物；提供一基材，該基材具有設置於其上之至少一部分的一底漆，其中該底漆包含至少一種用於自由基固化該可固化組成物之經固定 (immobilized) 多價金屬化合物；以及將該可固化組成物與該底漆接觸，藉此導致該可固化組成物之至少部分固化。該可固化組成物包括至少一自由基可聚合之化合物及一 β -二羰基化合物。該方法可用於將基材黏著性接合及製備多種物件。

【英文】

A method of curing a curable composition includes: providing the curable composition; providing a substrate having a primer disposed on at least a portion thereof, wherein the primer comprises at least one immobilized polyvalent metal compound for free-radically curing the curable composition; and contacting the curable composition with the primer, thereby causing at least partial curing of the curable

composition. The curable composition includes at least one free-radically polymerizable compound and a beta-dicarbonyl compound. The method can be used for adhesive bonding of substrates and preparation of various articles.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第 1 圖

【本代表圖之符號簡單說明】：

100...物件

110...第一基材

115...底漆層；表面

120...層

130...第二基材

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

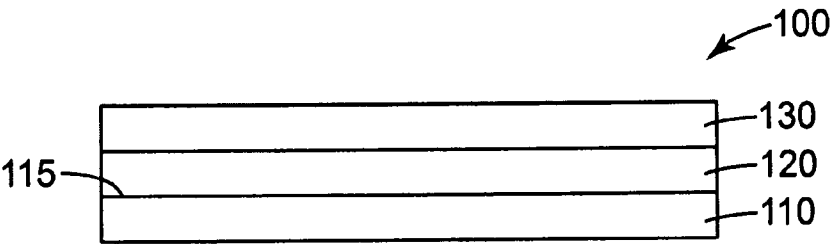


圖1

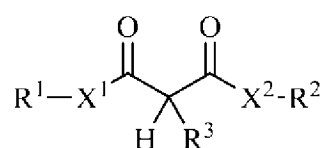
申請專利範圍

1. 一種固化一可固化組成物之方法，該方法包含：

a) 提供該可固化組成物，其中該可固化組成物包含：

至少一種自由基可聚合之化合物；以及

由下式表示之 β -二羰基化合物：



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一共價鍵、O、S、 $-\text{N}^{\text{R}^4}-$ 、或 $-\text{C}^{\text{R}^4}-$ ，其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

或 R^1 、 R^2 、或 R^3 中之任二者一起形成一五員環或六員環；以及

b) 提供一玻璃基材，該基材具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種多價金屬化合物，該至少一種多價金屬化合物用於自由基固化經固定於一黏合材料中之該可固化組成物；

c) 將該可固化組成物與該底漆層之至少一部分接觸，藉此導致該可固化組成物之至少部分固化。

2. 如請求項 1 之方法，其中該可固化組成物係不包含有機過氧化物。

3. 如請求項 1 之方法，其中該可固化組成物進一步包含一有機過氧化

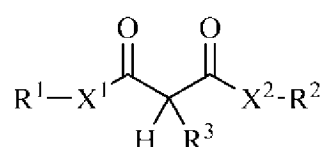
物。

4. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該可固化組成物進一步包含一四級銨鹵化物。
5. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該 β -二羰基化合物包含 1,3-二烷基巴比妥酸或其之一衍生物。
6. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該至少一多價金屬化合物包含銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)、錳(II)、及錳(III)中之至少一者。
7. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該至少一種自由基可聚合之化合物包含一自由基可聚合之多官能(甲基)丙烯酸酯。
8. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該底漆層包含一有機聚合物。
9. 如請求項 1 至 3 中任一項之方法，其中該基材包含一偏光器。
10. 一種包含具有底漆層之基材的物件，其包含：

一玻璃基材，其具有一表面，該表面具有一設置於其至少一部分上之底漆層，其中該底漆層包含至少一種用於自由基固化一可固化組成物之多價金屬化合物，且其中該至少一種多價金屬化合物係固定於一黏合材料中；

該至少一種多價金屬化合物與該可固化組成物之一經聚合反應產物，其中該可固化組成物包含：

- a) 至少一種自由基可聚合之化合物；以及
- b) 一由下式表示之 β -二羰基化合物



或其鹽，其中：

X^1 及 X^2 獨立地表示一共價鍵、O、S、 $-\overset{\overset{R^4}{|}}{N}-$ 、或 $-\overset{\overset{R^4}{|}}{C}-$ ，其中各 R^4 獨立地表示 H 或具有 1 至 18 個碳原子之烷基，

R^1 及 R^2 獨立地表示具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

R^3 表示氫，或具有 1 至 18 個碳原子之烴基或經取代烴基，

或 R^1 、 R^2 、或 R^3 中之任二者一起形成一五員環或六員環。

11. 如請求項 10 之物件，其中該反應產物接觸一第二基材，且其中該反應產物至少部分設置於該玻璃基材與該第二基材間。
12. 如請求項 11 之物件，其中該第二基材包含玻璃。
13. 如請求項 11 或 12 之物件，其中該第二基材包含一偏光器。
14. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該可固化組成物係不包含有機過氧化物。
15. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該可固化組成物進一步包含一有機過氧化物。
16. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該可固化組成物進一步包含一四級銨鹵化物。
17. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該 β -二羰基化合物包含 1,3-二烷基巴比妥酸或其之一衍生物。
18. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該至少一多價金屬化合物包含銅(II)、鐵(II)、鐵(III)、鈷(II)、鈷(III)、錳(II)、及錳(III)中之至少一者。
19. 如請求項 10 至 12 中任一項之物件，其中該至少一種自由基可聚合之化合物包含一自由基可聚合之多官能(甲基)丙烯酸酯。