



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106536578 B

(45)授权公告日 2020.03.17

(21)申请号 201580038016.4

(22)申请日 2015.06.29

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106536578 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(30)优先权数据
62/027,615 2014.07.22 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.01.11

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/038291 2015.06.29

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/014218 EN 2016.01.28

(73)专利权人 3M创新有限公司
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 Z·J·汤普森

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256
代理人 陈长会 张波

(51)Int.Cl.
C08F 220/28(2006.01)
C08F 220/20(2006.01)

(56)对比文件
WO 2013126377 A1,2013.08.29,
CN 106459672 A,2017.02.22,
JP 2009295895 A,2009.12.17,
CN 102083917 A,2011.06.01,
CN 103443184 A,2013.12.11,
审查员 陈建超

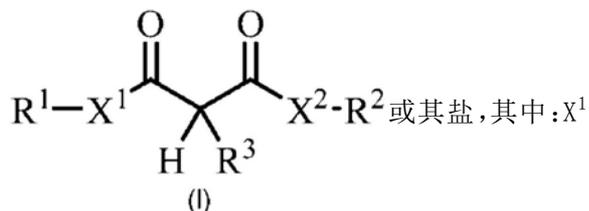
权利要求书3页 说明书14页 附图1页

(54)发明名称
自由基聚合方法和由此而得的制品

化物;和季铵卤化物。还公开了包含固化的组合物的制品。

(57)摘要

本发明提供了一种固化可自由基聚合的组合物,所述方法包括使可固化组合物与至少一种选自以下的金属氧化物接触:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合。所述可固化组合物包含:可自由基聚合的化合物;以及由式(I)表示的β-二羰基化合物



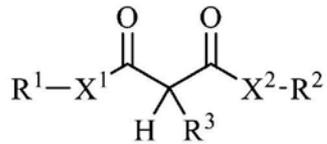
和X²独立地表示共价键,其中每个R⁴独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基;R¹和R²独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,并且R³表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,或者R¹、R²或R³中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;有机过氧

1. 一种方法,所述方法包括:

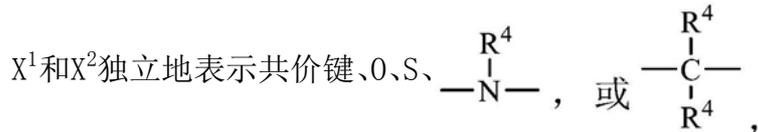
a) 提供可固化组合物,所述可固化组合物包含:

至少一种可自由基聚合的化合物;以及

由下式表示的 β -二羰基化合物



或其盐,其中:



其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基,

R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

R^3 表示氢,或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;

有机过氧化物;以及

季铵卤化物;以及

b) 使所述可固化组合物与选自以下的至少一种金属氧化物接触:氧化镁、氧化银以及它们的组合,从而引起所述可固化组合物的至少部分固化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物作为细小颗粒存在。

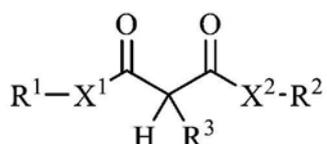
5. 一种形成制品的方法,所述方法包括:

提供具有表面的第一基材,其中所述第一基材的所述表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物:氧化镁、氧化银以及它们的组合;以及

使可固化组合物与所述至少一种金属氧化物接触,由此所述可固化组合物至少部分地固化,并且其中所述可固化组合物包含:

至少一种可自由基聚合的化合物;以及

由下式表示的 β -二羰基化合物



或其盐,其中:

X^1 和 X^2 独立地表示共价键、O、S、 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$ ，或 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ ，

其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基，

R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，

R^3 表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，

或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环；

有机过氧化物；和

季铵卤化物。

6. 根据权利要求5所述的方法，所述方法还包括：

使所述可固化组合物与第二基材接触使得所述可固化组合物至少部分地设置在所述第一基材和所述第二基材之间。

7. 根据权利要求5所述的方法，其中所述 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

8. 根据权利要求5至7中任一项所述的方法，其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

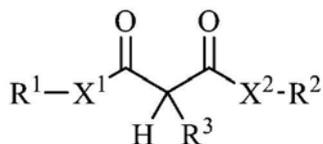
9. 一种制品，所述制品包括：

具有表面的第一基材，其中所述第一基材的所述表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物：氧化镁、氧化银以及它们的组合，并且其中所述至少一种金属氧化物作为所述基材的所述表面上的氧化物层提供，并且所述基材是对应于所述至少一种金属氧化物中的金属或合金；以及

各组分的反应产物，所述组分包括：

所述至少一种金属氧化物；

至少一种可自由基聚合的化合物；以及由下式表示的 β -二羰基化合物



或其盐，其中：

X^1 和 X^2 独立地表示共价键、O、S、 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$ ，或 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$ ，其中每个 R^4 独立地表示H或具有

1至18个碳原子的烷基，

R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，

R^3 表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，

或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环；

有机过氧化物；和

季铵卤化物。

10. 根据权利要求9所述的制品，其中所述反应产物接触第二基材，并且其中所述反应

产物至少部分地设置在所述第一基材和所述第二基材之间。

11. 根据权利要求9所述的制品,其中从所述至少一种金属氧化物沉积的膜为光学透明的。

12. 根据权利要求9所述的制品,其中所述 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

13. 根据权利要求9至12中任一项所述的制品,其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

自由基聚合方法和由此而得的制品

技术领域

[0001] 本公开广义地涉及自由基聚合和可自由基聚合的可固化组合物。

背景技术

[0002] 许多乙烯基化合物可通过自由基进行聚合。示例包括丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺、烯丙基醚和苯乙烯。

[0003] 在过氧化物和/或氧气、卤盐和铜化合物(诸如乙酰丙酮酸铜)的存在下使用某些β-二羰基(即,1,3-二羰基)化合物对乙烯基化合物进行自由基聚合已在美国专利3,347,954 (Bredereck等人)中有所描述。此类组合物引起乙烯基化合物随时间推移进行自由基聚合,通常优选更短的时间。因为组合物是自发反应的,常见的做法是将其作为两部分体系提供,例如在使用之前迅速混合的部分A和部分B。

[0004] 有机金属化合物例如环烷酸钴和环烷酸锰以及乙酰丙酮酸铜通常在许多有机体系中具有较好的溶解度。然而,将此类有机金属化合物包含在可固化组合物中的典型问题是它们易于形成颜色,并且可能不适用于这样的应用:其中,出于美观和/或功能原因不希望存在颜色。

发明内容

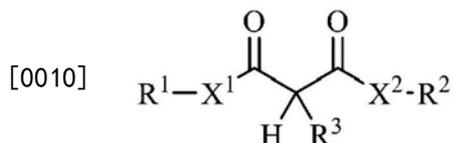
[0005] 本发明人已发现一种使用氧激活的自由基引发剂体系聚合乙烯基化合物的方法,其中,基于金属氧化物的引发剂体系用于引发固化。可用的金属氧化物包括选自以下的金属氧化物:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合。根据该方法,可以实现聚合,其中存在少量或不与可溶的有机金属化合物相关联的不需要的颜色。此外,该方法可以如下方式进行,其中金属氧化物以非常薄的(通常为光学透明的)层沉积在一个或多个基材的表面上,然后通过它们在它们之间放置可固化组合物对其进行粘结,从而使其固化。因此,可实现非常好的贮存期,并且不需要最后的混合步骤以便引起聚合。

[0006] 在一个方面,本公开提供了一种方法,该方法包括:

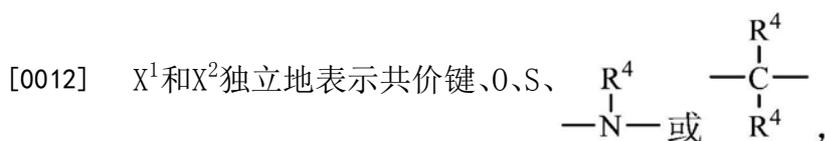
[0007] a) 提供可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0008] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及

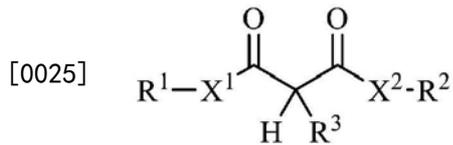
[0009] 由下式表示的β-二羰基化合物



[0011] 或其盐,其中:



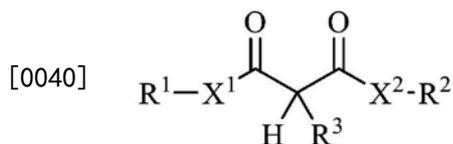
- [0013] 其中每个R⁴独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基，
- [0014] R¹和R²独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，
- [0015] R³表示氢，或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，
- [0016] 或者R¹、R²或R³中的任何两者合在一起形成五元环或六元环；
- [0017] 有机过氧化物；以及
- [0018] 季铵卤化物；以及
- [0019] b) 使可固化组合物与选自以下的至少一种金属氧化物接触：氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合，从而引起可固化组合物的至少部分固化。
- [0020] 在另一方面，本公开提供了形成制品的方法，该方法包括：
- [0021] 提供具有表面的第一基材，其中第一基材的表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物：氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合；以及
- [0022] 使可固化组合物与至少一种金属氧化物接触，由此可固化组合物至少部分地固化，并且其中可固化组合物包含：
- [0023] 至少一种可自由基聚合的化合物；以及
- [0024] 由下式表示的β-二羰基化合物



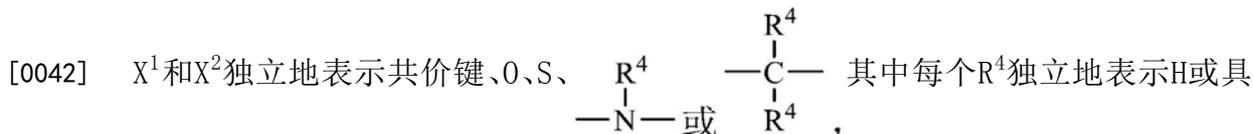
- [0026] 或其盐，其中：



- [0028] 其中每个R⁴独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基，
- [0029] R¹和R²独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，
- [0030] R³表示氢，或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团，
- [0031] 或者R¹、R²或R³中的任何两者合在一起形成五元环或六元环；
- [0032] 有机过氧化物；以及
- [0033] 季铵卤化物。
- [0034] 在另一个方面，本公开提供了一种制品，该制品包括：
- [0035] 具有表面的第一基材，其中第一基材的表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物：氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合；以及
- [0036] 各组分的反应产物，其包含：
- [0037] 至少一种金属氧化物；
- [0038] 至少一种可自由基聚合的化合物；以及
- [0039] 由下式表示的β-二羰基化合物



[0041] 或其盐,其中:



[0043] R¹和R²独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0044] R³表示氢,或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0045] 或者R¹、R²或R³中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;

[0046] 有机过氧化物;以及

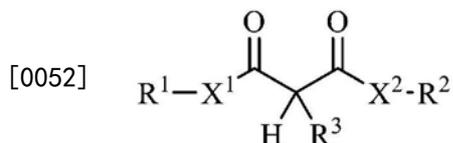
[0047] 季铵卤化物。

[0048] 在另一方面,本公开提供了一种方法,该方法包括:

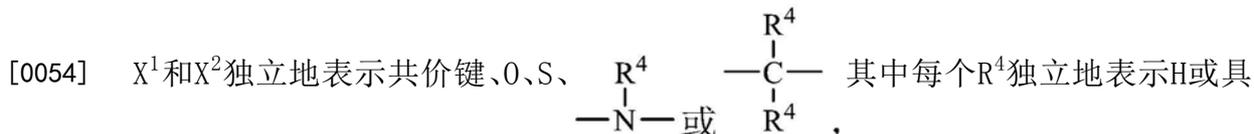
[0049] a) 提供可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0050] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及

[0051] 由下式表示的β-二羰基化合物



[0053] 或其盐,其中:



有1至18个碳原子的烷基,

[0055] R¹和R²独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0056] R³表示氢,或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0057] 或者R¹、R²或R³中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;以及

[0058] b) 使可固化组合物与氧化银接触,从而引起可固化组合物的至少部分固化。

[0059] 如本文所用,前缀“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基。例如,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

[0060] 如本文所用,术语“烃基”是指衍生自烃的一价基团。示例包括甲基、苯基和甲基环己基。

[0061] 如本文所用,术语“亚烃基”是指衍生自烃的二价基团。示例包括亚甲基、亚苯基和1,3-丙烷-二基。

[0062] 在考虑具体实施方式及所附权利要求书之后,将进一步理解本公开的特征和优点。

附图说明

[0063] 图1为根据本公开的一个实施方案的示例性制品的示意性侧视图。

[0064] 在说明书和附图中重复使用的参考符号旨在表示本公开相同或类似的特征或元件。应当理解,本领域的技术人员可设计出落入本公开原理的范围和实质内的许多其它的修改形式和实施方案。附图可能未按比例绘制。

具体实施方式

[0065] 本公开涉及使用基于金属氧化物的引发剂体系固化可自由基聚合的组合物的方法。金属氧化物包括至少一种选自以下的金属氧化物:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合。一旦金属氧化物与可固化组合物接触,则通过自由基聚合实现固化。

[0066] 可固化组合物包含至少一种可自由基聚合的化合物,该化合物可包括(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、其它乙烯基化合物和它们的组合中的至少一种。可用的可自由基聚合的化合物可包括具有一个或多个(例如,一个、两个、三个、四个或更多个)可自由基聚合基团的烯键式不饱和化合物。

[0067] 合适的(甲基)丙烯酸酯的示例包括单、二和多(甲基)丙烯酸酯和(甲基)丙烯酰胺,诸如例如1,2,4-丁三醇三(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(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-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇单甲基丙烯酸酯单丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸-2-苯氧乙酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烯丙酯、双[1-(2-(甲基)丙烯酰氧基)]-对乙氧基-苯基-二甲基甲烷、双[1-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基)]-对丙氧基苯基-二甲基-甲烷、己内酯改性的二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、己内脂改性的新戊二醇羟基新戊酯二(甲基)丙烯酸酯、环己烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯、二甘醇二(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五甲基丙烯酸酯、一缩二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、双(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(10)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(20)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(3)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(30)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(4)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(4)季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(6)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的(9)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化的双酚A二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸乙酯、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、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、异丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸甲酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、正己基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(200)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(400)二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(600)二(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的(3)丙三基三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的(3)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的(5-5)丙三基三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的(6)三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、四甘醇二(甲基)丙烯酸酯、四氢化糠(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷-二甲

醇二(甲基)丙烯酸酯、三甘醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸酯三(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-乙烯吡咯烷酮、N-乙烯己内酰胺、亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、双丙酮(甲基)丙烯酰胺、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸酯化的单体的可共聚混合物诸如美国专利4,652,274 (Boettcher等人)中的那些、(甲基)丙烯酸酯化的低聚物诸如美国专利4,642,126 (Zador等人)中的那些,和聚(烯键式不饱和)氨基甲酰异氰尿酸酯树脂诸如美国专利4,648,843 (Mitra)中所公开的那些。

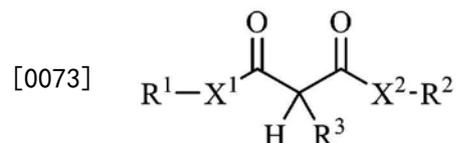
[0068] 合适的可自由基聚合的乙烯基化合物的示例包括苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、琥珀酸二乙烯酯、己二酸二乙烯酯和邻苯二甲酸二乙烯酯。其它合适的可自由基聚合的化合物包括例如在WO 00/38619 (Guggenberger等人)、WO 01/92271 (Weinmann等人)、WO 01/07444 (Guggenberger等人)、WO 00/42092 (Guggenberger等人)中所公开的硅氧烷官能(甲基)丙烯酸酯,以及例如在美国专利5,076,844 (Fock等人)、4,356,296 (Griffith等人)、EP 0 373 384 (Wagenknecht等人)、EP 0 201 031 (Reiners等人)和EP 0 201 778 (Reiners等人)中所公开的含氟聚合物官能(甲基)丙烯酸酯。

[0069] 合适的可自由基聚合的化合物可在单一分子中包含羟基基团和自由基活性官能团。此类材料的示例包括(甲基)丙烯酸羟烷酯诸如(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯和(甲基)丙烯酸-2-羟丙酯、甘油单或二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷单或二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇单、二和三(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇单、二、三、四或五(甲基)丙烯酸酯和2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷(bisGMA)。

[0070] 合适的可自由基聚合的化合物可从多种商业来源获得,例如宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, Pennsylvania),或可通过已知的方法制得。

[0071] 通常,可固化组合物包含足够量的可自由基聚合的化合物以提供期望的凝固速率和硬化速率以及在固化/硬化之后理想的总体属性。如果需要,可使用可自由基聚合的化合物的混合物。

[0072] 可固化组合物包含由下式表示的 β -二羰基化合物



[0074] 或其盐。

[0075] R^1 和 R^2 可独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团。优选地, R^1 和 R^2 各自具有1至12个碳原子,更优选地具有1至8个碳原子,并且甚至更优选地具有1至4个碳原子。示例性基团 R^1 和 R^2 包括甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十六烷基和十八烷基。一般来讲,取代的烃基基团(可为单取代或多取代)中取代基的性质并不特别重要,不同之处在于妨碍自由基聚合的取代基应当少量使用或完全不用。示例性取代的烃基基团包括羟基烃基基团(例如,羟乙基和羟丙基)、烷氧基烃基基团(例如,甲氧基乙基和甲氧基乙氧基)、酰基烃基基团(例如,乙酰基乙基和苯甲酰基乙基)、卤代烷基基团(例如,氯乙基和二氯丙基)和二烷氨基烃基基团(例如,二甲氨基丙基和二乙氨基乙基)。

[0076] 在一些实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环。

[0077] 在这些实施方案中, R^1 、 R^2 和 R^3 中的两者合在一起可表示例如:选自 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 、O、S、

$\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$ 或 $\left[\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{R}^4 \end{array} \right]_y$ 及其组合的二价基团,其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的

烷基(优选地具有1至12个碳原子的烷基,更优选地具有1至8个碳原子的烷基,并且甚至更优选地具有1至4个碳原子的烷基),并且 y 为1、2或3。示例性基团 R^4 包括氢、甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十六烷基和十八烷基。由 R^1 、 R^2 和 R^3 中的两者合在一起形成的二价基团的示例包括亚烷基、亚烷氧基、氧基羰氧基、羰基亚烷基、亚烷基羰氧基、亚烷氧基羰基、亚烷基(烷基)氨基和二亚烷基(烷基)氨基。如果 R^1 和 R^2 合在一起形成五元环,则 X^1 或 X^2 中的至少一个为共价键。

[0078] R^3 可表示氢或具有1至18个碳原子的烃基基团。示例性基团 R^3 包括甲基、乙基、异丙基、正丙基、丁基、戊基、己基、辛基、癸基、十二烷基、十六烷基、苯基、环己基、甲基环乙基和十八烷基。

[0079] 每个 X^1 和 X^2 独立地表示共价键、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 R^4 如上所述。

[0080] 在一些实施方案中, β -二羰基化合物包括巴比妥酸(即, $R^3=H$, X^1 和 X^2 均=

$\begin{array}{c} \text{R}^4 \\ | \\ -\text{N}- \end{array}$, 其中 $R^4=H$,并且 R^1 和 R^2 合在一起=羰基)或其衍生物(例如,1,3-二烷基巴比妥

酸)。合适的巴比妥酸的衍生物的示例包括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-苯基巴比妥酸和1-环己基-5-乙基巴比妥酸。

[0081] 任选但优选地,可固化组合物还可包含一种或多种有机过氧化物(例如,单或多官能过氧羧酸酯),通常用来降低可固化组合物的固化时间。可商购获得的有机过氧化物包括例如过氧羧酸的叔烷酯、单过氧二羧酸的叔烷酯、二过氧二羧酸的二(叔烷基)酯、过氧羧酸的亚烷基二酯、过氧二碳酸二烷基酯和单过氧碳酸的0,0-叔烷基-0-烷基二酯。示例性有机过氧化物包括过氧二碳酸二异丙酯、过氧新癸酸叔丁酯、过氧新癸酸叔戊酯、单过氧马来酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔丁酯、过氧-2-乙基己酸叔戊酯、单过氧碳酸-0,0-叔丁基-0-异丙酯、过氧碳酸二环己酯、过氧碳酸二肉豆蔻酯、过氧碳酸二鲸蜡酯、过氧碳酸二(2-乙基己基)酯、过氧碳酸-0,0-叔丁基-0-2-乙基己酯、过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯、过氧苯甲酸叔戊酯、过氧醋酸叔丁酯、过氧碳酸二(4-叔丁基环己基)酯、过氧新癸酸异丙苯酯、过氧新戊酸叔戊酯和过氧新戊酸叔丁酯。其它合适的有机过氧化物对本领域技术人员是已知的。

[0082] 在一些实施方案中(例如,在至少一种金属氧化物为氧化银的情况下),可固化组合物可包含少量或不含有有机过氧化物。例如,可固化组合物可基本上不含(例如,含有少于1

重量%的、少于0.1重量%的,或甚至含有少于0.01重量%的)有机过氧化物。

[0083] 任选但优选地,可固化组合物还包含能至少部分地溶于可固化组合物中的季铵卤化物。季铵卤化物可加速自由基聚合速率。合适的季铵卤化物包括具有四个烷基(例如,烷基、烯基、环烷基、芳烷基、烷芳基和/或芳基)基团的那些。优选地,烷基基团独立地选自具有1至18个碳原子烷基基团,更优选地选自具有1至12个碳原子的烷基基团,并且更优选地选自具有1至4个碳原子的烷基基团。合适的烷基基团的示例包括甲基、乙基、丙基、丁基、己基、辛基、十二烷基、十六烷基和十八烷基,苄基、苯基、甲苯基、环己基和甲基环己基。示例性合适的季铵化合物包括四甲基铵卤化物、四乙基铵卤化物、四丙基铵卤化物、四丁基铵卤化物、乙基三甲基铵卤化物、二乙基二甲基铵卤化物、三甲基丁基铵卤化物和苄基三丁基铵卤化物。任何卤离子(例如,F、Cl、Br、I离子)均可用于季铵卤化物中,但优选地,卤离子为氯离子或溴离子。在至少一种金属氧化物为氧化银的情况下,可固化组合物可不含至少能够部分溶于可固化组合物中的季铵卤化物,但这并不是必要条件。

[0084] 根据本公开的可固化组合物可任选地包含添加剂,诸如例如一种或多种填料、增稠剂、芳香剂、受阻胺光稳定剂(HALS)、UV稳定剂、抑制剂(例如,其可附带可自由基聚合的化合物)、涂层助剂、触变剂、偶联剂、增韧剂或其组合。填料的示例包括二氧化硅、粘土和表面改性的粘土。示例性增韧剂包括弹性体材料,诸如各种合成橡胶(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、直链聚氨酯、丙烯腈-丁二烯橡胶、苯乙烯-丁二烯橡胶、氯丁二烯橡胶、丁二烯橡胶)和天然橡胶。在它们当中,丙烯腈-丁二烯橡胶因其在可固化组合物中典型良好可溶性而尤其有用。可单独或组合使用增韧剂。

[0085] 可固化组合物与选自以下的至少一种金属氧化物接触:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合,以引起可固化组合物的至少部分固化。上述金属氧化物通常可以细粉或晶体容易地商购获得,或者如果需要,也可将它们研磨成该形式。任选地,可在可固化组合物与至少一种金属氧化物接触时对其进行加热,但这通常不是必要的。

[0086] 示例性可用的金属氧化物包括氧化铝(例如,作为粉末或作为金属铝或其它基材上的涂层)、氧化镍(例如,作为粉末或作为金属镍或其它基材上的涂层(例如,涂覆有镍的不锈钢))、氧化银(例如,作为粉末或作为金属银或其它基材上的涂层)、氧化镁(例如,作为粉末或作为金属镁或其它基材上的涂层)、氧化铁和含铁金属合金的氧化物(例如,钢和不锈钢,作为粉末或作为铁或含铁金属合金或其它基材上的涂层)。示例性基材包括二氧化硅、玻璃(例如,作为板、珠或泡)、塑料膜、纤维。

[0087] 在一些实施方案中,所述至少一种金属氧化物作为对应的金属或合金的表面的氧化物层提供。根据应用这可高度有利。例如,如果使用可固化组合物以包封银电路迹线或银线材,氧化银便已经存在于银的表面上,并且不需要被成像。相似地,用于金属气相沉积的技术(例如,通过溅射、无电镀法或热气相沉积)在本领域是已知的,并且将金属短暂暴露于大气中的氧气之后,将在其表面上产生对应的金属氧化物层。所得的金属膜和/或氧化物膜通常高度均匀,并能够被制成几乎任何厚度。在一些可用的实施方案中,气相沉积的金属膜和/或金属氧化物膜在可见波长下是基本上光学透明的,但是对于至少部分地固化可固化组合物,它们仍是有效的。厚度介于约1nm和约70nm之间的气相沉积金属膜通常是透明

的,但其它厚度可同样是透明的。

[0088] 因此,在一个可用的实施方案中,所选的金属设置在基材的表面上(例如,通过气相沉积、层合或无电镀法),其中对应的金属氧化物层自发地在空气中形成,导致基材在其表面的至少一部分上具有金属氧化物层。当然,如果基材自身由所选金属制成,则该金属氧化物将已经置于表面上。可固化组合物与金属氧化物接触(例如,涂覆到上面),从而导致至少部分固化。如果需要,任何未固化的材料均可被去除,例如,通过用溶剂冲洗或通过蒸镀去除。

[0089] 在另一个可用的实施方案中,所选择的金属(以及与其相关联的金属氧化物表面层)邻近第一基材的表面设置(例如,通过气相沉积、层合或无电镀法)。可固化组合物被涂覆到第二基材的表面上,并且将两个基材放置在一起以便将可固化组合物夹置在两者间(即,可固化组合物接触两个基材并且置于它们之间),从而引起可固化组合物的固化,并将两个基材粘结到一起,如图1所示。

[0090] 现在参见图1,复合制品100包括具有表面115的第一基材110以及任选的第二基材130,该表面包括至少一种选自以下的金属氧化物:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合。层120包括可固化组合物的反应产物,并且上述至少一种金属氧化物设置在表面115上。层120设置在第一基材110和第二基材130之间。

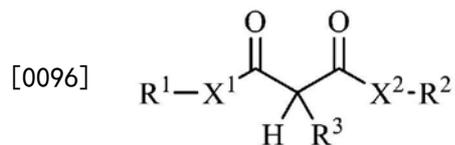
[0091] 可用于实施上述实施方案的示例性基材包括玻璃(例如,作为板、片、窗口或电子显示窗口(例如,液晶显示器或等离子体显示器))、柔性电路、电路板、管件、塑料膜或塑料片(例如,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)塑料、聚碳酸酯或聚酯)、金属、陶瓷、有机硅,和镁、含铁金属、铝、镍或银或它们的组合制成的(或具有它们的表面涂层的)基材。

[0092] 本公开的精选实施方案

[0093] 在第一实施方案中,本发明提供了一种方法,该方法包括:

[0094] a) 提供可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0095] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及由下式表示的 β -二羰基化合物



[0097] 或其盐,其中:



[0099] 其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基,

[0100] R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0101] R^3 代表氢,或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0102] 或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;

[0103] 有机过氧化物;和

[0104] 季铵卤化物;以及

[0105] b) 使可固化组合物与选自以下的至少一种金属氧化物接触:氧化镁、含铁金属氧

化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合,从而引起可固化组合物的至少部分固化。

[0106] 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方法,其中 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

[0107] 在第三实施方案中,本公开提供了根据第一或第二实施方案所述的方法,其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0108] 在第四实施方案中,本公开提供了根据第一至第三实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物包括氧化铁。

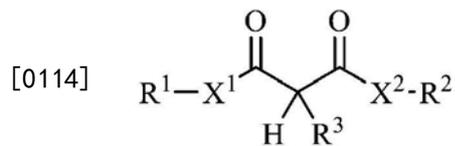
[0109] 在第五实施方案中,本公开提供了根据第一至第四实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物作为细小颗粒存在。

[0110] 在第六实施方案中,本公开提供了形成制品的方法,该方法包括:

[0111] 提供具有表面的第一基材,其中第一基材的表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合;以及

[0112] 可固化组合物与至少一种金属氧化物接触,由此可固化组合物至少部分地固化,并且其中可固化组合物包含:

[0113] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及由下式表示的 β -二羰基化合物



[0115] 或其盐,其中:



[0117] 其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基,

[0118] R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0119] R^3 表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0120] 或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;

[0121] 有机过氧化物;和

[0122] 季铵卤化物。

[0123] 在第七实施方案中,本公开提供了根据第六实施方案所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物包括氧化铁。

[0124] 在第八实施方案中,本公开提供了根据第六或第七实施方案的方法,该方法还包括:

[0125] 使可固化组合物与第二基材接触使得可固化组合物至少部分地设置在第一基材和第二基材之间。

[0126] 在第九实施方案中,本公开提供了根据第六至第八实施方案中任一项所述的方法,其中第二基材包括玻璃。

[0127] 在第十实施方案中,本发明提供了根据第六至第九实施方案中任一项所述的方

法,其中第一基材还包括玻璃。

[0128] 在第十一实施方案中,本公开提供了根据第六至第十实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物包括印刷电路的至少一部分。

[0129] 在第十二实施方案中,本公开提供了根据第六至第十一实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一种金属氧化物为基本上光学透明的。

[0130] 在第十三实施方案中,本公开提供了根据第六至第十二实施方案中任一项所述的方法,其中 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

[0131] 在第十四实施方案中,本公开提供了根据第六至第十三实施方案中任一项所述的方法,其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0132] 在第十五实施方案中,本公开提供了一种制品,该制品包括:

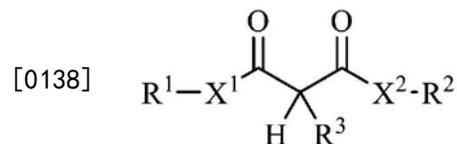
[0133] 具有表面的第一基材,其中第一基材的表面的至少一部分包含至少一种选自以下的金属氧化物:氧化镁、含铁金属氧化物、氧化铝、氧化镍、氧化银以及它们的组合;以及

[0134] 各组分的反应产物,所述组分包括:

[0135] 至少一种金属氧化物;

[0136] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及

[0137] 由下式表示的 β -二羰基化合物



[0139] 或其盐,其中:

[0140] X^1 和 X^2 独立地表示共价键、O、S、 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -N- \end{array}$ 或 $\begin{array}{c} R^4 \\ | \\ -C- \\ | \\ R^4 \end{array}$, 其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基,

[0141] R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0142] R^3 表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0143] 或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;

[0144] 有机过氧化物;和

[0145] 季铵卤化物。

[0146] 在第十六实施方案中,本公开提供了根据第十五实施方案所述的制品,其中反应产物接触第二基材,并且其中反应产物至少部分地设置在第一基材和第二基材之间。

[0147] 在第十七实施方案中,本公开提供了根据第十五或第十六实施方案所述的制品,其中第二基材包括玻璃。

[0148] 在第十八实施方案中,本公开提供了根据第十五至第十七实施方案中任一项所述的制品,其中第一基材还包括玻璃。

[0149] 在第十九实施方案中,本公开提供了根据第十五至第十八实施方案中任一项所述的制品,其中所述至少一种金属氧化物包括印刷电路的至少一部分。

[0150] 在第二十实施方案中,本公开提供了根据第十五至第十九实施方案中任一项所述的制品,其中所述至少一种金属氧化物为基本上光学透明的。

[0151] 在第二十一实施方案中,本公开提供了根据第十五至第二十实施方案中任一项所述的制品,其中制品包括电子显示装置。

[0152] 在第二十二实施方案中,本公开提供了根据第十五至第二十一实施方案中任一项所述的制品,其中 β -二羰基化合物包括1,3-二烷基巴比妥酸或其衍生物。

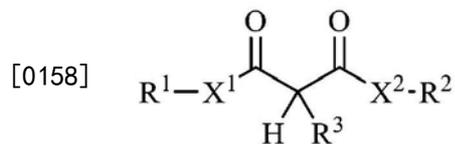
[0153] 在第二十三实施方案中,本公开提供了根据第十五至第二十二实施方案中任一项所述的制品,其中所述至少一种可自由基聚合的化合物包括可自由基聚合的多官能(甲基)丙烯酸酯。

[0154] 在第二十四实施方案中,本公开提供了一种方法,该方法包括:

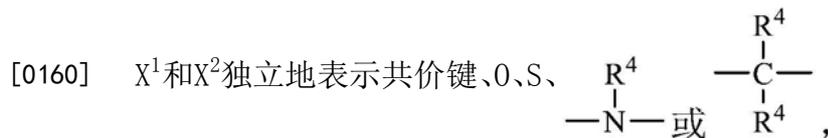
[0155] a) 提供可固化组合物,该可固化组合物包含:

[0156] 至少一种可自由基聚合的化合物;以及

[0157] 由下式表示的 β -二羰基化合物



[0159] 或其盐,其中:



[0161] 其中每个 R^4 独立地表示H或具有1至18个碳原子的烷基,

[0162] R^1 和 R^2 独立地表示具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0163] R^3 表示氢、或具有1至18个碳原子的烃基基团或取代的烃基基团,

[0164] 或者 R^1 、 R^2 或 R^3 中的任何两者合在一起形成五元环或六元环;以及

[0165] b) 使可固化组合物与氧化银接触,从而引起可固化组合物的至少部分固化。

[0166] 在第二十五实施方案中,本公开提供了根据第二十四实施方案所述的方法,其中氧化银作为细小颗粒存在。

[0167] 本公开的目的和优点将通过下面的非限制性实施例进一步说明,但是这些实施例中提到的具体材料及其量,以及其它条件和细节,均不应视为对本发明的不当限制。

[0168] 实施例

[0169] 除非另外指明,否则在实施例及本说明书的其余部分中的所有份数、百分比、比率等均为以重量计。表1(下文)列出了实施例中所使用的材料。

[0170] 表1

名称 (如果有的话)	说明和来源
	1-苄基-5-苯基巴比妥酸, 可购自中国上海的梯希爱(上海)化成工业发展有限公司(TCI (Shanghai) Development Co., Ltd., Shanghai, China)
Amm Cl	苄基三丁基氯化铵
HEMA	甲基丙烯酸-2-羟乙酯, 丙烯酸酯单体, 可购自马萨诸塞州沃德希尔的阿法埃莎公司(Alfa Aesar, Ward Hill, Massachusetts)
[0171] THFMA	甲基丙烯酸四氢糠酯, 丙烯酸酯单体, 可购自宾夕法尼亚艾克斯顿的沙多玛公司(Sartomer Co., Exton, Pennsylvania)
	过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯, 可购自比利时安特卫普的 ACROS Organics 公司(Acros Organics, Antwerp, Belgium)
	BENZOFLEX 9-88 增塑剂, 可购自田纳西州金斯波特的伊士曼化学公司(Eastman Chemical Co., Kingsport, Tennessee)
	CAB-O-SIL TS-720 疏水处理的热解法二氧化硅, 可购自马萨诸塞州波士顿的卡博特公司(Cabot Corp., Boston, Massachusetts)

[0172] 组合物A-J的制备

[0173] 每种基料树脂组合物A-J包含可聚合的甲基丙烯酸酯单体、铵卤化物盐, 以及任选的金属氧化物颗粒。组合物使用表2(下文)中所列的量制备。

[0174] 表2

组分	组成, 组分的重量份									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
THFMA	93		93		93		93		93	
[0175] HEMA	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75	4.75	97.75
Amm Cl	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25	0.25
氧化铁			2	2						
氧化铝					2	2				
氧化镁							2	2		
氧化银									2	2

[0176] 组合物K和L的制备

[0177] 每种引发剂组合物由稀释剂、触变剂、引发剂分子、以及任选的有机过氧化物组成。使用得自美国南卡罗来纳州兰德拉姆的Flacktek公司(Flacktek, Inc., Landrum, South Carolina)的MAX 100DAC SPEEDMIXER在杯中混合组合物的组分, 在2000转每分钟(rpm)下混合30秒并在2500rpm下混合30秒。检查杯子以确保引发剂分子和触变胶完全溶解/分散。组合物J和K的配方记录于表3中(下文)。

[0178] 表3

组分	组成, 组分的重量百分比	
	K	L
[0179] BENZOFLEX 9-88	86	84
CAB-O-SIL TS720	2.3	2.5
1-苄基-5-苯基巴比妥酸	11.7	11
过氧-3,5,5-三甲基己酸叔丁酯	0	2.5

[0180] 实施例1-8和比较例A-B

[0181] 对于实施例1-8,在小瓶中混合所标示的基料树脂组合物(4mL)和引发剂组合物(0.4mL)。摇动小瓶直到引发剂组合物完全混合并且成分溶解或很好地分散。对于比较例A-B,省略了金属氧化物颗粒。当材料完全凝固并无法流动时,则证实树脂已完全固化。

[0182] 固化时间记录在表4中(下文)。

[0183] 表4

	引发剂组合物	基料树脂组合物	金属氧化物	固化时间,分钟
比较例 A	L	A	无	180
比较例 B	L	B	无	60
实施例 1	L	C	氧化铁	80
实施例 2	L	D	氧化铁	120
实施例 3	L	E	氧化铝	30
实施例 4	L	F	氧化铝	75
实施例 5	L	G	氧化镁	30
实施例 6	L	H	氧化镁	40
实施例 7	L	I	氧化银	60
实施例 8	L	J	氧化银	30

[0185] 实施例9-24和比较例C-D

[0186] 对于实施例9-24,在小瓶中混合所标示的基料树脂组合物(4mL)和引发剂组合物(0.4mL)。对于实施例9-12,将三滴可固化混合物放置在0.063英寸(0.15cm)厚的矩形不锈钢条上,并且然后用盖玻片覆盖。

[0187] 对于实施例13-16,将三滴可固化混合物放置在0.063英寸(0.15cm)厚的矩形铝条上,并且然后用盖玻片覆盖。

[0188] 对于实施例17-20,将三滴可固化混合物放置在0.063英寸(0.15cm)厚的矩形镁条上,并且然后用盖玻片覆盖。

[0189] 对于实施例21-24,将三滴可固化混合物放置在0.045英寸(0.11cm)厚的矩形的涂覆有镍的不锈钢条上,并且然后用盖玻片覆盖。

[0190] 对于比较例C和D,将三滴可固化混合物放置在0.4英寸(0.1cm)厚的PGO载玻片上,并且然后用盖玻片覆盖。

[0191] 每个基材均用异丙醇擦拭,并允许在加入可固化混合物之前在空气中干燥30分钟。当可用手推盖玻片并且其不在基材上移动时,确定每个实施例的固化时间。

[0192] 固化时间记录在表5中(下文)。

[0193] 表5

[0194]

	金属基材	引发剂组合物	基料树脂组合物	固化时间, 分钟
实施例 9	不锈钢	K	A	25
实施例 10	不锈钢	L	A	25
实施例 11	不锈钢	K	B	5
实施例 12	不锈钢	L	B	5
实施例 13	铝	K	A	35
实施例 14	铝	L	A	35
实施例 15	铝	K	B	5
实施例 16	铝	L	B	5
实施例 17	镁	K	A	25
实施例 18	镁	L	A	25
实施例 19	镁	K	B	15
实施例 20	镁	L	B	20
实施例 21	涂覆有镍的不锈钢	K	A	30
实施例 22	涂覆有镍的不锈钢	L	A	30
实施例 23	涂覆有镍的不锈钢	K	B	15
实施例 24	涂覆有镍的不锈钢	L	B	25
比较例 C	无	L	A	35
比较例 D	无	L	B	5

[0195] 以上获得专利证书的申請中所有引用的参考文献、专利和专利申请以一致的方式全文以引用方式并入本文中。在并入的参考文献部分与本申請之间存在不一致或矛盾的情况下,应以前述说明中的信息为准。为了使本领域的普通技术人员能够实现受权利要求书保护的本公开而给出的前述说明不应理解为是对本公开范围的限制,本公开的范围由权利要求书及其所有等同形式限定。

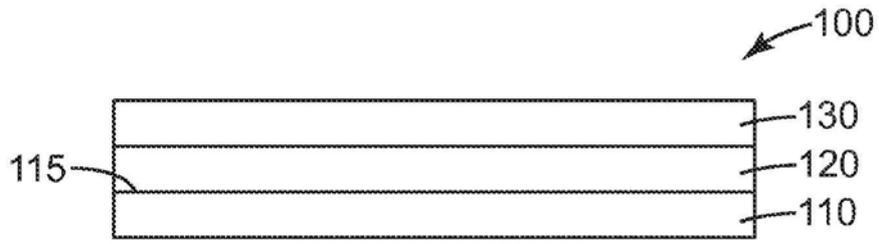


图1