

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680036700.X

[51] Int. Cl.

C07F 5/02 (2006.01)
C07D 211/80 (2006.01)
C08F 2/00 (2006.01)

[43] 公开日 2009年8月5日

[11] 公开号 CN 101501043A

[22] 申请日 2006.10.6

[21] 申请号 200680036700.X

[30] 优先权

[32] 2005.10.7 [33] US [31] 60/724,943

[86] 国际申请 PCT/US2006/039584 2006.10.6

[87] 国际公布 WO2007/044735 英 2007.4.19

[85] 进入国家阶段日期 2008.4.2

[71] 申请人 陶氏环球技术公司

地址 美国密歇根州

[72] 发明人 冯少光 G·L·加拉勒拉

P·尼凯斯 T·里斯托斯基

[74] 专利代理机构 北京戈程知识产权代理有限公司
代理人 程伟

权利要求书 11 页 说明书 25 页

[54] 发明名称

酰胺-有机硼酸酯引发剂体系

[57] 摘要

在一个具体实施方式中，本发明涉及用于引发自由基聚合的体系，其包括：a) 在一部分中，一种或多种酰胺-硼酸酯化合物，其含有一个或多个阴离子酰胺-硼酸酯部分和阳离子抗衡离子，该部分包括有机硼酸酯，其中硼原子键合到氮或含有一个或多个氮原子的有机化合物，如烷基胺、烷基多元胺或含有一个或多个氮原子的芳族杂环，的氮原子上，和 b) 在第二部分中，在与酰胺-硼酸酯接触时，与结合到硼原子的氮原子反应形成有机硼烷自由基的释出化合物。在另一具体实施方式中，本发明为两部分可聚合组合物，其在一部分中包括一种或多种酰胺-硼酸酯化合物，和在第二部分中包括，在与酰胺-硼酸酯接触时，与结合到硼原子的氮原子反应形成有机硼烷自由基的释出化合物，和一种或多种可自由基聚合的化合物。第一部分还

可包括一种或多种可自由基聚合的化合物。这有利于配方具有商业上所需的两部分的体积比的组合物。

1、一种化合物，其包括一个或多个四价硼阴离子和下述中的一个或多个：

i)含有氮原子和阳离子的有机化合物或

ii)铵阳离子；

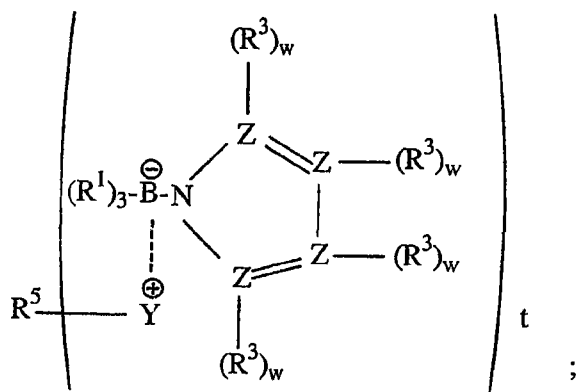
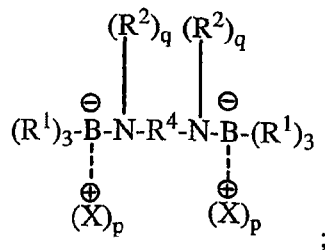
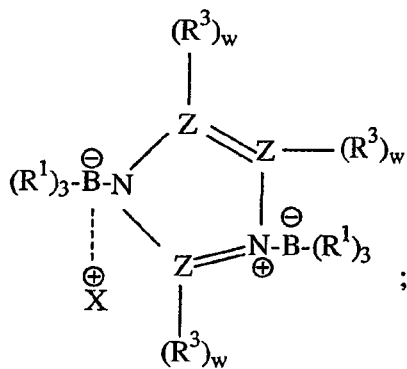
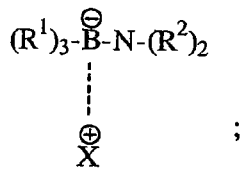
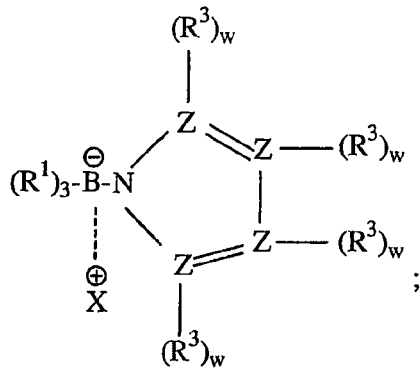
其中，一个或多个四价硼原子中的每个键合到铵阳离子或含有至少一个氮原子的有机化合物的氮原子上。

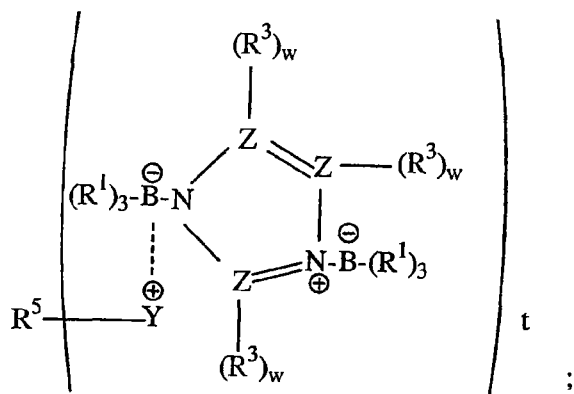
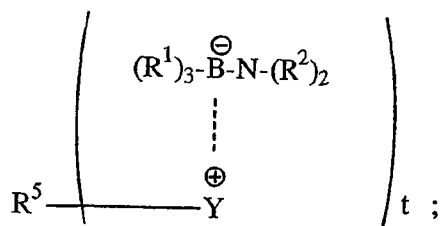
2、根据权利要求1所述的化合物，其包括至少一个酰胺-硼酸酯，该酰胺-硼酸酯包括四价硼阴离子，其中硼阴离子键合到含有一个或多个氮原子和一个或多个阳离子的有机化合物的氮原子上，前提是硼酸酯阴离子和阳离子的数量相同。

3、根据权利要求1所述的化合物，其包括一个或多个含有键合到铵阳离子上的四价硼阴离子的酰胺-硼酸酯。

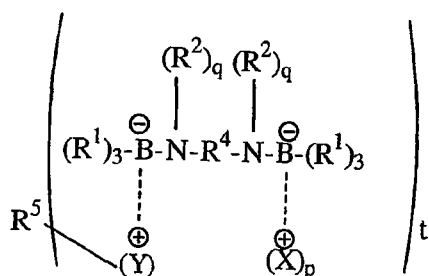
4、根据权利要求1所述的化合物，其包括两个或多个酰胺-硼酸酯，每个酰胺-硼酸酯包括四价硼阴离子，其中至少一个硼酸酯阴离子键合到有机化合物的氮原子上；和至少一个硼酸酯阴离子键合到铵阳离子的氮上；和一个或多个附加的阳离子，其中附加的阳离子的数量与键合到含有至少一个氮原子的有机化合物的氮原子上的四价硼原子的数量相同。

5、根据权利要求1所述的化合物，其中酰胺-硼酸酯对应于下述通式中的一个：





和



R^1 每次出现独立地为烷基或环烷基基团，或两个或多个 R^1 可结合以形成脂环族环；

R^2 每次出现独立地为烷基、环烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基基团，其任选地含有一个或多个杂原子或质子；

R^3 每次出现独立地为氢、烷基或芳基基团，其可任选地含有一个或多个杂原子；

R^4 每次出现独立地为二价烃基部分，其可任选地含有一个或多个杂原子；

R^5 每次出现独立地为 t -价烃基基团；

X 每次出现独立地为阳离子；

Y 每次出现独立地为 $\text{-N}^{\oplus}\text{-(R}^2)_3$ 或 $\text{-P}^{\oplus}\text{-(R}^2)_3$ ；

Z 每次出现独立地为 N、P、Si 或 C；

p 每次出现独立地为 0 或 1；

q 每次出现独立地为 1 或 2；

前提是每个相连的硼和氮对的 p 和 q 的和为 2, 以及 p 和 q 的和为 1 或 2; 当 q 为 2 时, 其键合到的氮为季氮并带有正电荷, 该正电荷平衡了硼酸酯的硼上带有的负电荷, 无需阳离子来中和硼酸酯;

t 每次出现独立地为 2 或更大; 和

w 每次出现独立地为 0 或 1。

6、根据权利要求 5 所述的化合物, 其中:

R^1 每次出现独立地为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基或两个或多个 R^1 可结合以形成脂环族环;

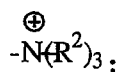
R^2 每次出现独立地为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{7-20} 芳烷基, 其中这些基团可任选地含有一个或多个 O 或 S 杂原子, 或含有 O 或 S 的官能部分;

R^3 每次出现独立地为氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷芳基、 C_{7-20} 芳烷基, 其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分;

R^5 每次出现独立地为 t -价亚烷基基团;

X 每次出现独立地为镧或碱金属离子;

Y 每次出现独立地为



Z 每次出现独立地为 N 或 C; 和

t 为 2 或 3。

7、根据权利要求 6 所述的化合物, 其中:

R^1 每次出现独立地为 C_{1-4} 烷基;

R^2 每次出现独立地为 C_{1-4} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基烷基;

R^3 每次出现独立地为氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基烷基;

R^4 每次出现独立地为 C_{2-20} 亚烷基或含有一个或多个氧原子的 C_{2-20} 亚烷基;

R^5 每次出现独立地为 t -价 C_{2-6} 亚烷基部分;

X 为铵、磷、钠或锂离子; 和

t 为 2。

8、根据权利要求 7 所述的化合物，其中：

R^1 每次出现独立地为 C_{2-4} 烷基；

R^2 每次出现独立地为甲基、乙基、丙基、甲氧基丙基、烷氧基丙基或 proxy 丙基；

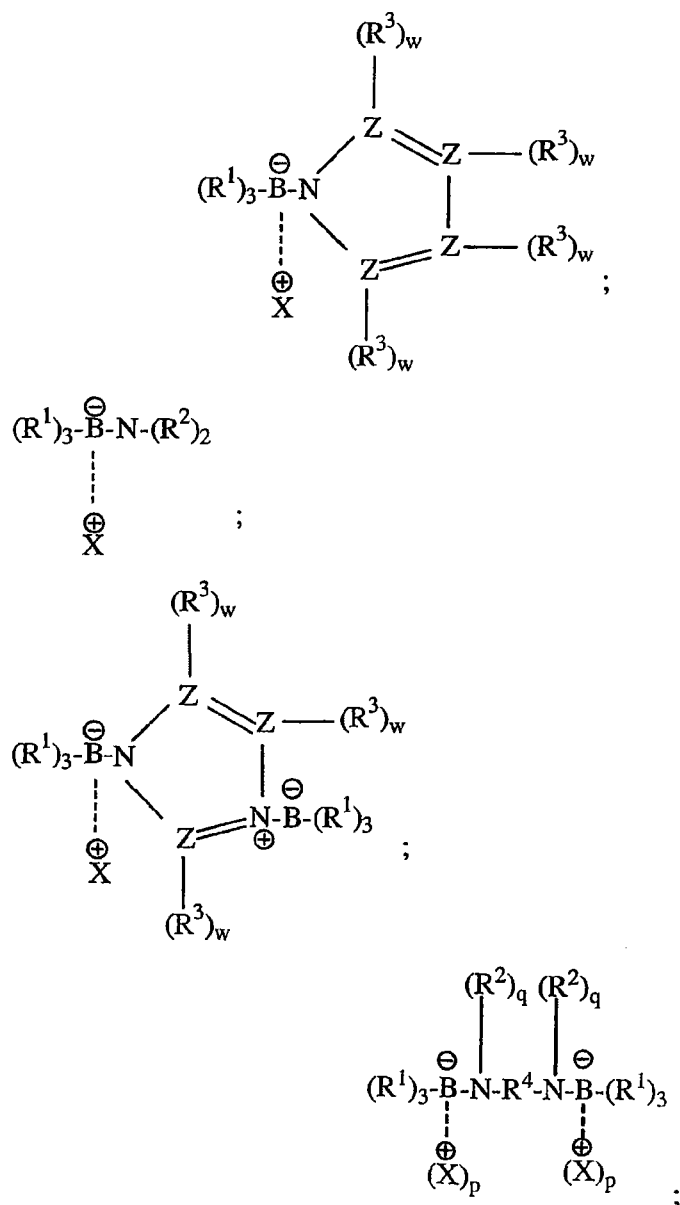
R^3 每次出现独立地为氢、甲基、乙基或丙基；

R^4 每次出现独立地为 C_{2-4} 亚烷基；

R^5 为二价 C_{2-4} 亚烷基基团，和

X 为四乙铵、四乙基磷、四苯基磷、钠或锂。

9、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于下述通式之一：



其中;

R^1 每次出现独立地为烷基或环烷基基团, 或两个或多个或 R^1 可结合以形成脂环族环;

R^2 每次出现独立地为烷基、环烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基基团, 其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分或质子;

R^3 每次出现独立地为氢、烷基或芳基基团, 其可任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分;

R^4 每次出现独立地为二价烃基部分, 其可任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分;

X 每次出现独立地为阳离子;

Z 每次出现独立地为 N、P、Si 或 C;

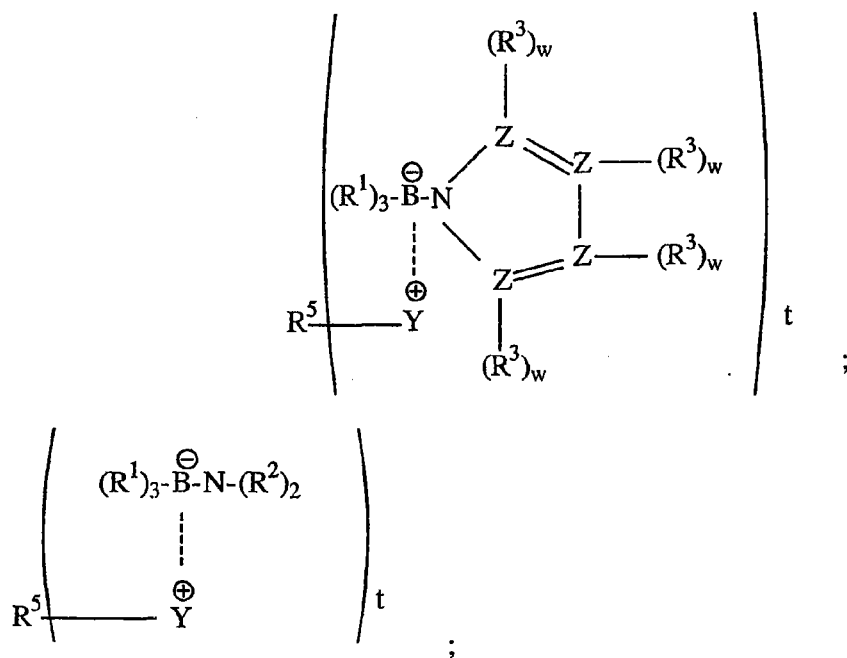
p 每次出现独立地为 0 或 1;

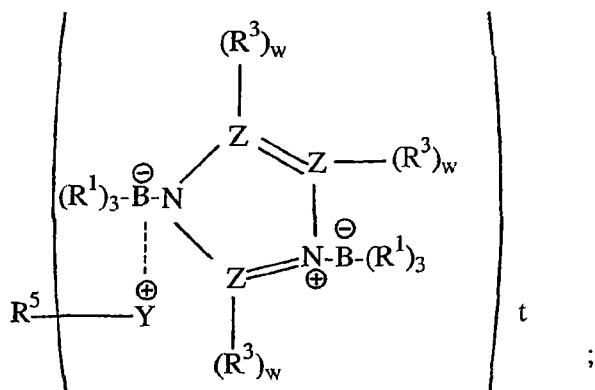
q 每次出现独立地为 1 或 2;

前提是每个相连的硼和氮对的 p 和 q 的和为 2, 以及 p 和 q 的和为 1 或 2, 其中 q 为 2, 氮原子为反向-平衡硼酸酯阴离子的阳离子;

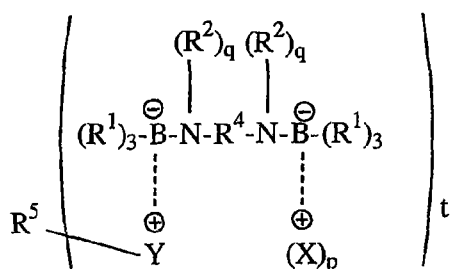
w 每次出现独立地为 0 或 1。

10、根据权利要求 1 所述的酰胺-硼酸酯, 其对应于下述通式之一:





和



R^1 每次出现独立地为烷基或环烷基基团，或两个或多个 R^1 可结合以形成脂环族环；

R^2 每次出现独立地为烷基、环烷基、芳基、烷芳基、或芳烷基基团，其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分或质子；

R^3 每次出现独立地为氢、烷基或芳基基团，其可任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分；

R^4 每次出现独立地为二价烃基部分，其可任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分；

R^5 每次出现独立地为 t -价基团， R^5 为 t -价亚烃基基团，其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分；

X 每次出现独立地为阳离子；

t 每次出现独立地为 2 或更大；

Y 每次出现独立地为 $-\overset{\oplus}{N}(\text{R}^2)_3$ 或 $-\overset{\oplus}{P}(\text{R}^2)_3$ ；

Z 每次出现独立地为 N、P、Si 或 C；

p 每次出现独立地为 0 或 1；

q 每次出现独立地为 1 或 2；

前提是每个相连的硼和氮对的 p 和 q 的和为 2；和

w 每次出现独立地为 0 或 1。

11、根据权利要求10所述的化合物，其中：

R^1 每次出现独立地为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基或两个或多个 R^1 可结合以形成脂环族环；

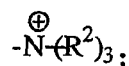
R^2 每次出现独立地为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{7-20} 芳烷基，其中这些基团可任选地含有一个或多个 O 或 S 杂原子，或含有 O 或 S 的官能部分；

R^3 每次出现独立地为氢、 C_{1-10} 烷基、 C_{3-20} 环烷基、 C_{6-20} 芳基、 C_{7-20} 烷芳基、 C_{7-20} 芳烷基，其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分；

R^5 每次出现独立地为 t-价亚烷基基团；

X 每次出现独立地为镧或碱金属离子；

Y 每次出现独立地为



Z 每次出现独立地为 N 或 C；和

t 为 2 或 3。

12、根据权利要求11所述的化合物，其中：

R^1 每次出现独立地为 C_{1-4} 烷基；

R^2 每次出现独立地为 C_{1-4} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基烷基；

R^3 每次出现独立地为氢、 C_{1-4} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基烷基；

R^4 每次出现独立地为 C_{2-20} 亚烷基或含有一个或多个氧原子的 C_{2-20} 亚烷基；

R^5 每次出现独立地为 t-价 C_{2-6} 亚烷基部分；

X 为铵、磷、钠或锂离子；和

t 为 2。

13、根据权利要求12所述的化合物，其中：

R^1 每次出现独立地为 C_{2-4} 烷基；

R^2 每次出现独立地为甲基、乙基、丙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基或丙氧基丙基；

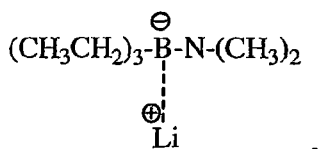
R^3 每次出现独立地为氢、甲基、乙基或丙基；

R^4 每次出现独立地为 C_{2-4} 亚烷基；

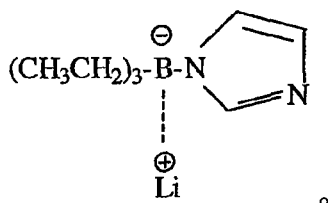
R^5 为二价 C_{2-4} 亚烷基基团，和

X 为四乙铵、四乙基磷、四苯基磷、钠或锂。

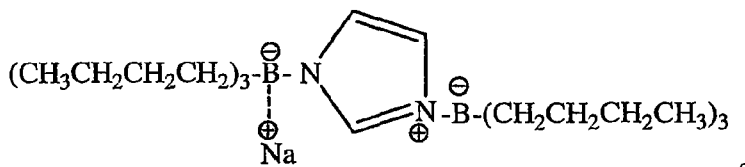
14、根据权利要求 1 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



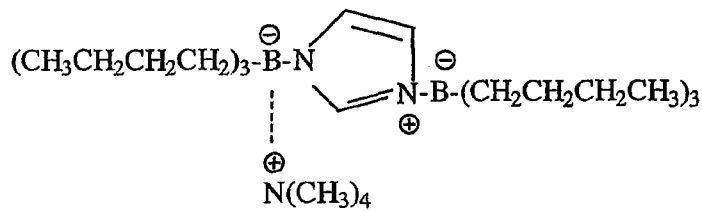
15、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



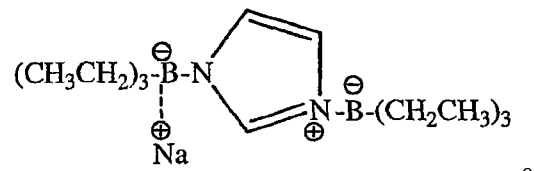
16、根据权利要求 1 所述的化合物，其对应于通式



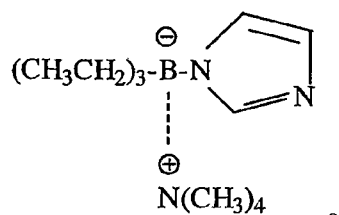
17、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



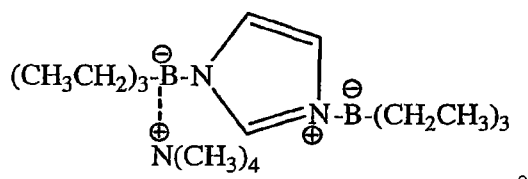
18、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



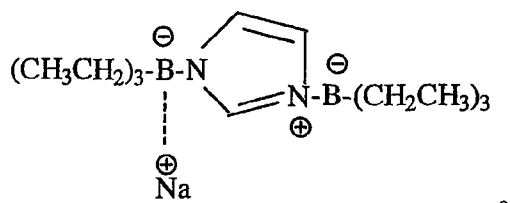
19、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



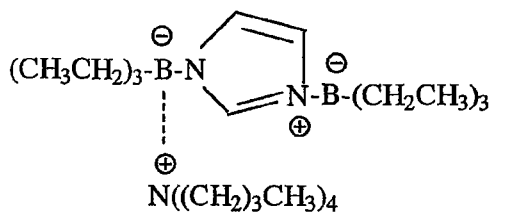
20、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



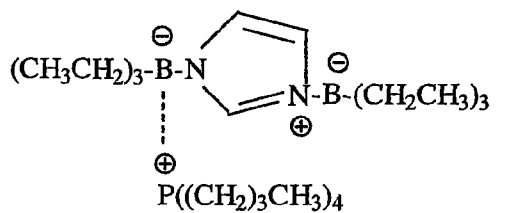
21、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



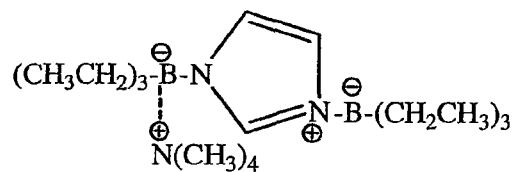
22、根据权利要求 5 所述的化合物，其对应于通式



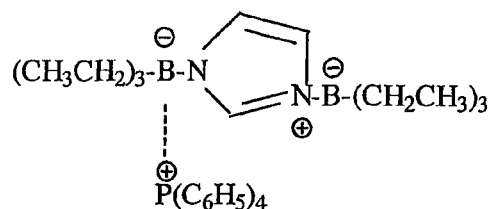
23、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



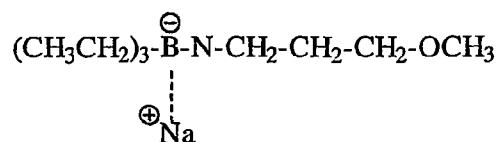
24、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



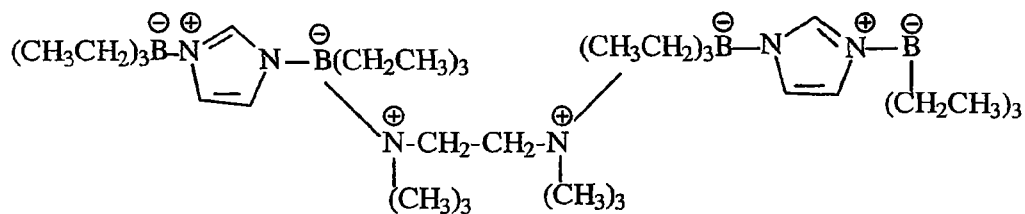
25、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



26、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



27、根据权利要求 5 所述的酰胺-硼酸酯，其对应于通式



酰胺-有机硼酸酯引发剂体系

技术领域

[0001] 本发明涉及可用于含有该体系的可聚合组合物的酰胺-有机硼酸酯引发剂体系。

背景技术

[0002] 公知有机硼烷-基体系 (organoborane based system) 可引发自由基聚合并提高对低表面能基材的粘合, 这是由于其可产生自由基以聚合可自由基聚合的化合物, 如含有不饱和部分的化合物。用分子氧氧化有机硼烷-基体系形成高能过氧化物 (energetic peroxide), 其为放热的, 如果不小心控制, 其可为引火的 (pyrophoric)。由于有机硼烷与氧的高反应性, 已开发了保护 (block) 有机硼烷中心以稳定有机硼烷, 解保护 (unblock) 有机硼烷中心以引发自由基形成的体系。保护基团的作用是使得有机硼烷中心更不易受氧插入和自由基引发的影响。

[0003] EP 1,201,722 公开了使用 L-selectride 和硼酸苯酯作为硼烷前体和使用氢化物和苯基阴离子作为保护基团。一系列专利, 授予 Skoultchi 的美国专利 5,106,928、5,143,884、5,286,821、5,310,835 和 5,376,746 (全部并入本文作为参考) 和授予 Zharov 等人的美国专利 5,539,070、5,690,780 和 5,691,065 (全部并入本文作为参考), 公开了特别可用作粘合剂的可聚合的丙烯酸组合物, 其中有机硼-胺配合物 (organoboron amine complex) 用于引发固化。Pocius 在一系列专利 U.S. 5,616,796、U.S. 5,621,143、U.S. 5,681,910、US 5,686,544、美国专利 5,718,977 和美国专利 5,795,657 (全部并入本文作为参考) 中公开了使用多种胺配合有机硼的胺-有机硼配合物, 如聚氧化烯多元胺和为二伯胺与具有至少两个与伯胺反应的基团的化合物的反应产物的多元胺。Sonnenschein 等人的一系列专利, 美国专利 6,806,330、6,730,759、6,706,831、6,713,578、6,713,579 和 6,710,145, 公开了胺-有机硼配合物,

其中该有机硼为三烷基硼烷，该胺选自具有脒结构组分的胺；在杂环中具有至少一个氮的脂肪族杂环；具有结合在环上的具有胺部分的取代基的脂环族化合物；附加有一个或多个氢键接受基团（hydrogen bond accepting group）的伯胺，其中在伯胺和氢键接受基团之间具有至少两个碳原子；或共轭亚胺。这些专利公开了含有胺-有机硼配合物，一种或多种具有烯键不饱和（olefinic unsaturation）的单体、低聚物或聚合物（其可通过自由基聚合聚合）的可聚合组合物，该可聚合组合物可用作粘合剂、密封胶、涂料或墨水组合物。Kendall 等人的美国专利 6,630,555 (并入本文作为参考) 公开了可用于引发聚合的含硼化合物，为内保护的（internally blocked）有机硼酸酯，并入本文作为参考。涉及该有机硼酸酯的术语“内保护的”被描述为四配位硼原子，其为内环结构的部分，该结构通过四个硼配位或化合价中的两个桥接。Kneafsey 等人的美国公开 2003/0226472 和 Kneafsey 等人的美国公开 2004/0068067 公开了另一类可用于引发聚合的有机硼酸酯，为四烷基硼酸酯(tetrahydrocarbyl borate)(也称为季硼盐(quaternary boron salt))，两者均并入本文作为参考。

[0004] 低表面能烯烃，如聚乙烯、聚丙烯和聚四氟乙烯，具有在多种使用中的多种具有吸引力的性质，所述使用如玩具、汽车部件、家具应用（furniture application）之类。由于这些塑料材料的低表面能，很难找到可粘合到这些材料上的粘合剂组合物。在粘合剂粘合到表面前，用于这些塑料的商用粘合剂需要耗时或多种的表面预处理。这些预处理包括电晕处理、火焰处理、应用底漆之类。需要多种表面预处理致使对汽车组件、玩具、家具之类的设计者有很大限制。

[0005] 人们持续需要在储存条件下稳定、一旦引发聚合其引发快速固化、可用于可聚合体系中、可粘合到低表面能基材的自由基聚合引发剂体系。

发明内容

本发明概述

[0006] 在一个具体实施方式中，本发明涉及：

a) 含有一个或多个阴离子酰胺-硼酸酯部分和一个或多个阳离子抗

衡离子的酰胺-硼酸酯化合物，该酰胺-硼酸酯部分包括有机硼酸酯，其中硼原子键合到下述物质的至少一个氮原子上：氨，或含有氮原子的有机化合物，如烃基胺、烃基多元胺，或含有一个或多个氮原子以及任选的一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分的芳族杂环。

[0007] 在另一具体实施方式中，酰胺-硼酸酯为包括一个或多个四价硼阴离子和下述中的一个或多个的化合物：

- i) 含有氮原子和阳离子的有机化合物或
- ii) 铵阳离子；

其中，一个或多个四价硼原子中的每个键合到铵阳离子或含有氮原子的有机化合物的氮原子上。

[0008] 在另一具体实施方式中，酰胺-硼酸酯为包括至少一个四价硼阴离子的化合物，其中硼阴离子键合到有机化合物的氮原子上，该有机化合物含有氮原子和一个或多个阳离子，且硼酸酯阴离子和阳离子的数目相同。

[0009] 在另一具体实施方式中，酰胺-硼酸酯为包括一个或多个键合到铵阳离子上的四价硼阴离子的化合物。

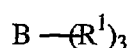
[0010] 在另一具体实施方式中，酰胺-硼酸酯包括两个或多个每个包括四价硼阴离子和一个或多个附加的阳离子的酰胺-硼酸酯，其中至少一个硼酸酯阴离子键合到有机化合物的氮原子上；和至少一个硼酸酯阴离子键合到铵阳离子的氮上；其中附加的阳离子的数量与键合到含有至少一个氮原子的有机化合物的氮原子上的四价硼原子的数量相同。

[0011] 酰胺-硼酸酯可用于两部分可聚合组合物中，该组合物在一部分中包括，一种或多种酰胺-硼酸酯化合物，和在第二部分中包括释出化合物，其在与酰胺-硼酸酯接触时，与结合到硼原子的氮原子反应形成有机硼烷自由基，和一种或多种可自由基聚合的化合物。

[0012] 酰胺-硼酸酯使得在环境温度下或接近环境温度下稳定的可聚合组合物，可通过使组合物的两部分接触而根据需要固化。此外，含有酰胺-硼酸酯的可聚合组合物可对低表面能基材形成良好的粘合，而无需底漆或表面处理。基于酰胺-硼酸酯的聚合的组合物显示出在高温下优良的内聚和粘合强度，因而显示出优良的高温下的稳定性。

本发明详述

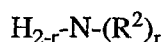
[0013] 酰胺-硼酸酯包括一个或多个酰胺-硼酸酯阴离子和中和该酰胺-硼酸酯阴离子的一个或多个对应的阳离子。硼酸酯是正阳离子和阴离子四价硼的盐。该酰胺-硼酸酯是有机硼酸酯，其中硼原子上的配体中的一个为氮或有机化合物中的氮，该有机化合物含有氮原子，可含有杂原子或含有杂原子的官能部分，其中氮可为季氮的和阳离子的。在某些具体实施方式中，阳离子可为以季氮的形式键合到硼上的氮。当用于形成酰胺-硼酸酯的氮化合物具有一个以上键合到一个以上的有机硼烷的硼原子上以形成酰胺-硼酸酯的氮时，尤其如此。键合到氮原子上以形成酰胺-硼酸酯的有机硼烷包括具有三个到烃基部分的键合的硼原子，其中烃基部分还可包括一个或多个杂原子或含有杂原子的官能团，该官能团不影响本文所述的酰胺-硼酸酯化合物的所述官能。本文所述的优选的可存在于烃基部分中的杂原子包括氧、硫、氮、硅、卤素之类，其中最优选氧。本文所述的优选的可作为烃基部分的部分存在的含有杂原子的官能团包括醚、硫醚、胺、硅烷、硅氧烷之类，其中最优选醚。硼原子可键合到三个独立的烃基部分上，或可键合到两个烃基部分上（其中一个烃基部分具有两个到硼原子的键合），这样形成一个或多个环。用于制备酰胺-硼酸酯的有机硼烷优选为三烷基硼烷或烷基环烷基硼烷。优选地，该有机硼烷对应于下述通式：



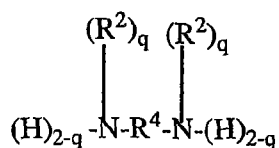
其中 B 代表硼；R¹ 每次出现独立地为氢、烷基或环烷基基团，或两个或多个 R¹ 可结合以形成脂环族环；优选 R¹ 为 C₁₋₁₀ 烷基、C₃₋₁₀ 环烷基、或两个或多个 R¹ 可结合以形成脂环族环；前提是只有 1 或 2 个 R¹ 可为氢。更优选每个 R¹ 均不为氢。更优选 R¹ 为 C₁₋₄ 烷基，最优选为 C₂₋₄ 烷基。在优选的有机硼烷中有：三乙基硼烷、三异丙基硼烷和三正丁基硼烷。

[0014] 酰胺-硼酸酯的含氮部分可衍生自氮或任意含有可键合到硼上的氮原子的有机化合物，优选衍生自氮、烃基胺或多元胺。键合到硼原子上以形成硼酸酯的该化合物的氮原子可为伯、仲或季氮原子，优选仲或叔或季氮原子。在另一优选的具体实施方式中，键合到有机硼烷以制备酰胺-硼酸酯的氮原子为位于杂芳环化合物（heteroaromatic

cyclic compound) 的环内或环上的氮。在那些氮为季氮的具体实施方式中, 酰胺-硼酸酯的季氮部分为季氮原子键合到的化合物的硼酸酯阴离子部分的阳离子抗衡离子。烃基胺或多元胺和含氮的芳族杂环化合物可含有杂原子(如前文所述), 或进一步被不影响该化合物在本发明的组合物中的功能(functioning)的取代基取代, 如前文所述。烃基胺优选对应于下述通式:



其中 R^2 每次出现独立地为烷基、环烷基、芳基、烷芳基或芳烷基基团; 其中该基团可任选地含有一个或多个杂原子, 一个或多个含有杂原子的官能团(如前文所述)或质子。 R^2 优选为 C_{1-10} 烷基、 C_{3-10} 环烷基、 C_{6-12} 芳基、 C_{7-20} 烷芳基或 C_{7-20} 芳烷基; 其中该基团可任选地含有一个或多个 O 或 S 杂原子, 优选 O, 或含有 O 或 S 的杂原子官能部分。 R^2 更优选为 C_{1-4} 烷基或 C_{1-10} 烷氧基烷基; 还更优选甲基、乙基、丙基、甲氧基丙基、乙氧基丙基或 propoxy 丙基。对于烷氧基烷基, 碳原子数涉及部分中的碳原子总数。烃基多元胺优选对应于下述通式:



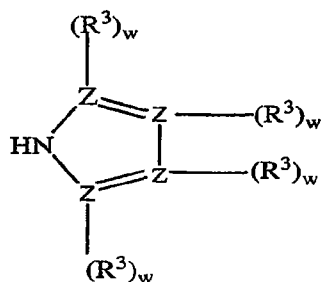
其中 R^2 如前文所述;

R^4 每次出现独立地为二价烃基部分, 其可含有一个或多个杂原子或一个或多个含有杂原子的官能部分, 如前文所述;

r 每次出现独立地为 0、1 或 2; 和

q 每次出现独立地为 1 或 2。

芳族含氮杂环化合物优选对应于下述通式

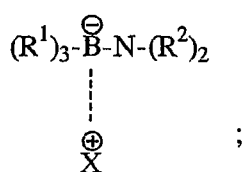
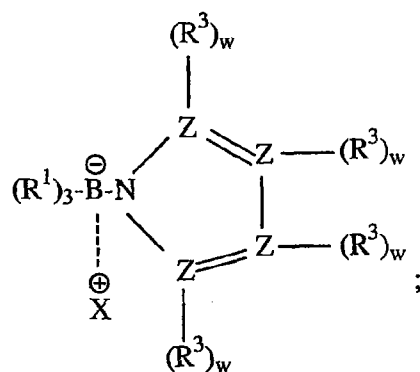


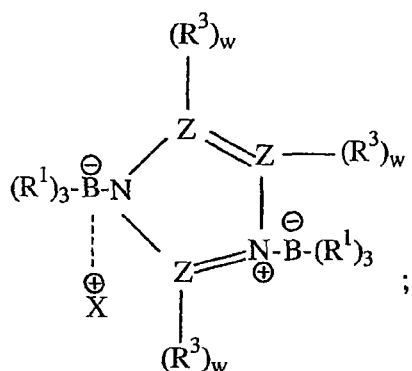
其中 R^3 每次出现独立地为氢、烷基、烷氧基(alkoxy)、芳烷基或芳基基团; 其中该基团可任选地含有一个或多个杂原子, 一个或多个含

有杂原子的官能部分（如前文所述）或质子；Z 每次出现独立地为 N、Si、P 或 C，w 为 0 或 1，前提是当 Z 为 N 或 P 时，w 仅可为 0，而当 Z 为 C 或 Si 时；w 仅可为 1。优选 Z 为 N 或 C。R³ 优选为氢、C₁₋₁₀ 烷基、C₃₋₁₀ 环烷基、C₆₋₁₂ 芳基、C₇₋₂₀ 烷芳基或 C₇₋₂₀ 芳烷基；其中该基团可任选地含有一个或多个 O 或 S 杂原子，优选 O，或一个或多个含有 O 或 S 杂原子的官能部分。R³ 更优选为氢、C₁₋₄ 烷基或 C₁₋₁₀ 烷氧基烷基，还更优选为氢、甲基、乙基、丙基，最优选为氢。优选 R⁴ 每次出现独立地为 C₂₋₂₀ 亚烷基、C₃₋₂₀ 亚环烷基（cycloalkylene）、C₆₋₂₀ 亚芳基、C₇₋₂₀ 亚烷芳基（alkarylene）或 C₇₋₂₀ 亚芳烷基（aralkylene）；更任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分；更优选 C₂₋₂₀ 亚烷基或含有一个或多个氧原子的 C₂₋₂₀ 亚烷基基团，还更优选 C₂₋₄ 亚烷基。优选的杂原子为 O 或 S，最优选 O。

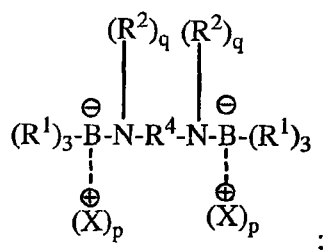
[0015] 与酰胺-硼酸酯形成盐的阳离子可为任意与酰胺-硼酸酯形成盐的阳离子。该阳离子可为任意族 IA 和族 IIA 金属，任意无机阳离子或有机阳离子。优选地，该阳离子为镱离子或碱金属离子。更优选阳离子为钠、钾、磷或铵离子。优选的铵离子为四烷基铵离子，最优选四甲基铵离子。优选的磷离子为四烷基磷或四芳基磷；优选四丁基磷和四苯基磷。

[0016] 酰胺-硼酸酯优选对应于下述通式之一：





和



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 w 如前文所述；

X 每次出现独立地为阳离子；

p 每次出现独立地为 0 或 1；

q 每次出现独立地为 1 或 2，其中 q 为 2，氮原子为反向-平衡 (counter-balancing) 硼酸酯阴离子的阳离子；

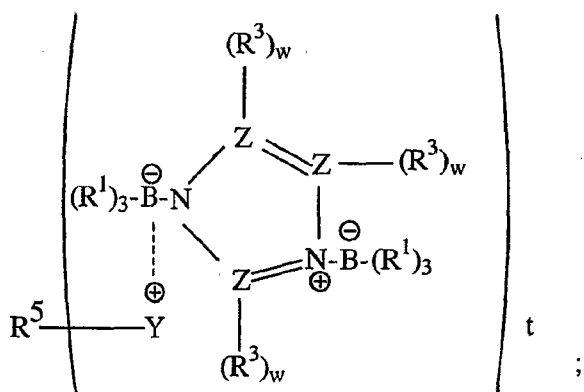
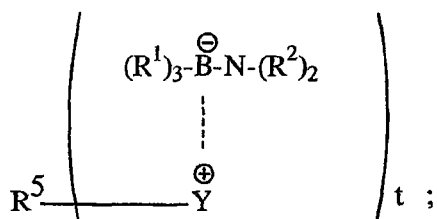
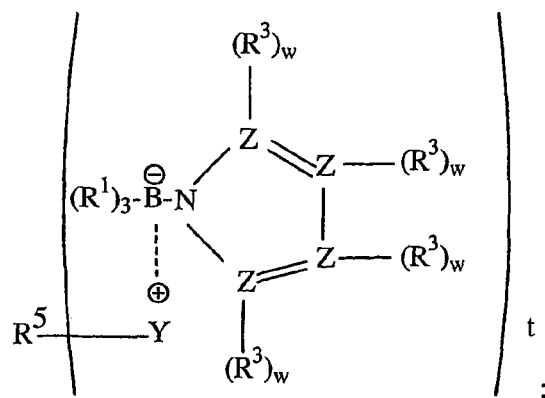
前提是每个相连的硼和氮对的 p 和 q 的和为 2；以及 p 的和为 1 或 2。

当 q 为 2 时，其键合到的氮为季氮并带有正电荷，该正电荷平衡了硼酸酯的硼上带有的负电荷，无需阳离子来中和硼酸酯。

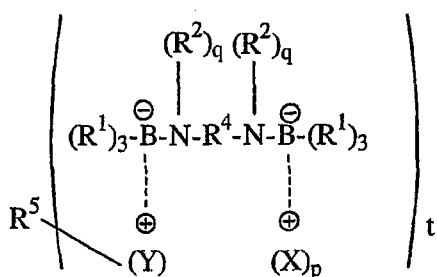
[0017] 优选 X 每次出现独立地为镉或碱金属离子；更优选 X 为铵、磷、钾或钠阳离子，还更优选 X 为四烷基铵、四烷基磷、四芳基磷或钠，最优选 X 为四甲基铵、四丁基铵、四丁基磷四苯基磷。

[0018] 在另一具体实施方式中，阳离子种 (species) 可具有一个以上的与硼酸酯阴离子形成盐的阳离子种 (species)。因此，该阳离子种可与一个以上的硼酸酯种 (species) 形成盐。优选地，具有一个以上阳离子的阳离子种具有 2 至 4 个，优选 2 或 3 个，还更优选 2 个阳离子。优选的具有一个以上阳离子的阳离子种中包括具有 2 个或多个铵或磷阳离子的化合物，其中优选具有两个铵阳离子的化合物。该化合物的例子包括 1,2(二(三甲基铵))乙烷。在阳离子种具有一个以上的阳

离子的具体实施方式中，酰胺-硼酸酯优选对应于下述通式：



和



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 w 、 X 、 p 和 q 如前文所述；

R^5 每次出现独立地为任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分的 t -价烃基基团，如前文所述；

Y 每次出现独立地为 $-\overset{\oplus}{N}(\text{R}^2)_3$ 或 $-\overset{\oplus}{P}(\text{R}^2)_3$ ，和

t 每次出现独立地为 2 或更大的值。优选 t 为 2 或 4，还更优选 2 或 3，最优选 2。

更优选 R^5 每次出现独立地为 t-价 C_{2-20} 亚烷基、 C_{3-20} 亚环烷基、 C_{6-20} 亚芳基、 C_{7-20} 亚烷芳基、或 C_{7-20} 亚芳烷基，其任选地含有一个或多个杂原子或含有杂原子的官能部分，优选的杂原子为硫和氧，最优选氧；和

更优选地， R^5 为 t-价亚烷基基团，更优选 t-价 C_{2-6} 亚烷基基团。最优选 R^5 为二价 C_{2-4} 亚烷基基团。

[0019] 在本发明的可聚合组合物中以足够的量使用酰胺-硼酸酯，以在释出胺时引发聚合，以及在需要时促进可聚合组合物的粘合。优选地，以 100 重量份组合物计，可聚合组合物中酰胺-硼酸酯的含量为约 0.1 重量份或更大，更优选约 0.5 重量份或更大，最优选约 1 重量份或更大。优选地，以 100 重量份组合物计，可聚合组合物中酰胺-硼酸酯的含量为约 30 重量份或更小，更优选约 20 重量份或更小，最优选约 10 重量份或更小。

[0020] 酰胺-硼酸酯可由上述基础胺 (base amine) 制备，该胺为商用的。所述胺可在溶剂中和不在溶剂中（如果胺为液体）与碱接触得到盐。可使用惰性有机溶剂如四氢呋喃。形成胺与源自碱的阳离子的盐。使所得盐与三价有机硼烷接触以形成酰胺-硼酸酯。接触优选在真空或惰性气氛下进行。优选该方法在环境温度下进行。如果使用溶剂，可将其移入真空。

[0021] 酰胺-硼酸酯可形成三价有机硼化合物。因为它们具有四个到硼的键合，酰胺-硼酸酯为四价的。当使酰胺-硼酸酯与释出化合物 (liberating compound) 接触时，形成产生自由基的种 (species)，三价硼化合物。三价硼烷通过与环境氧 (environmental oxygen) 反应产生自由基。三价有机硼烷易受氧攻击以形成自由基，该自由基与在自由基存在下聚合的化合物接触，引发自由基聚合。使酰胺-硼酸酯与释出化合物接触，使得键合到硼原子的配体中的一个被夺取 (abstraction)，以使其转化为三价硼烷。释出剂 (liberating agent) 可

为与酰胺-硼酸酯的氮原子反应的任意化合物。通常，释出剂对酰胺-硼酸酯的氮比硼原子对该氮原子具有更大的亲和力。可使用任意交换能对其有利的化学品，如无机酸 (mineral acid)、有机酸、路易斯酸、异氰酸酯、酰基氯、磺酰氯、醛之类，从酰胺-硼酸酯释出胺或 ammonium。优选的释出化合物为酸和异氰酸酯。在那些存在具有可开环聚合的杂环化合物的化合物，且开环聚合的引发剂为路易斯酸的具体实施方式中，可省略释出化合物，因为路易斯酸也可用作释出化合物。如果将路易斯酸用作释出化合物和杂环开环聚合引发剂，除引发聚合所需的量外无需额外的量。本发明的组合物将包括足够量的释出化合物以在可接受的速率下引发聚合。优选地，与酰胺-硼酸酯相比，释出化合物的含量为摩尔当量基准 (molar equivalent basis) 或更大。以有机硼烷的摩尔当量计，优选释出化合物的含量为约 0.5 摩尔当量或更大，更优选含量为约 1.0 摩尔当量或更大，最优选约 1.5 摩尔当量或更大。以有机硼烷的摩尔当量计，优选释出化合物的含量为约 100 摩尔当量或更小，更优选含量为约 50 摩尔当量或更小，最优选约 25 摩尔当量或更小。

[0022] 优选地，基于酰胺-硼酸酯的可聚合组合物还包括第二胺，该第二胺还可包括极性官能团。第二胺可为任意稳定本发明的组合物使之不发生不所需的聚合的胺。优选的极性官能团为醚基团、硫醚基团、仲胺和叔胺之类。优选第二胺包括烷氧基烷基胺或多元胺，亦即，具有两个或多个氨基基团的化合物。第二胺的烷基主链优选为 C₂₋₈ 烷基基团，最优选 C₂₋₄ 烷基。优选地，烷氧基基团上的烷基基团为 C₁₋₈ 烷基，更优选为 C₁₋₄ 烷基，最优选为甲基基团。优选的烷氧基烷基胺包括甲氧基丙胺、甲氧基乙胺和乙氧基丙胺；其中最优选甲氧基丙胺。以足够的量使用第二胺，以稳定本发明的组合物以防止早期聚合 (premature polymerization)。以酰胺-硼酸酯的摩尔数计，优选第二胺的含量为约 1 摩尔%或更大，更优选含量为约 10 摩尔%或更大。以酰胺-硼酸酯的摩尔数计，优选第二胺的含量为约 1,000 摩尔%或更小，更优选约 300 摩尔%或更小。

[0023] 可用于可聚合组合物中的可自由基聚合化合物包括任意含有烯键不饱和 (可通过自由基聚合聚合) 的单体、低聚物、聚合物或

其混合物。这类化合物为本领域技术人员所公知。Mottus 的美国专利 3,275,611 在第 2 栏第 46 行到第 4 栏第 16 行描述了这类化合物，将其并入本文作为参考。Sonnenschein 等人的美国专利 6,730,759（第 9 栏，第 7 行至第 54 行）；6,706,831；6,713,578；6,713,579 和 6,710,145 公开了优选的含有烯键不饱和的化合物类别，相关部分并入本文作为参考。在 Skoultchi 的美国专利 5,286,821 第 3 栏第 50 行到第 6 栏第 12 行（并入本文作为参考）和 Pocius 的美国专利 5,681,910 第 9 栏第 28 行到第 12 栏第 25 行（并入本文作为参考）中公开了优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的例子。在这些组合物中也可用的有丙烯酸酯交联（crosslinking）分子，包括乙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙烯酸乙二醇酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、二甘醇双甲基丙烯酰氧基碳酸酯（diethylene glycol bismethacryloxy carbonate）、聚乙二醇二丙烯酸酯、四甘醇二甲基丙烯酸酯、双甘油二丙烯酸酯（diglycerol diacrylate）、二甘醇二甲基丙烯酸酯、三丙烯酸季戊四醇酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸异冰片酯和甲基丙烯酸四氢糠酯。在组合物用作粘合剂的具体实施方式中，优选将丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯-基化合物用作可自由基聚合的化合物。最优选的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯化合物包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸-2-乙基己酯、甲基丙烯酸环己基甲酯和(四氢糠基)甲基丙烯酸酯。以配方总重量 100 份计，可自由基聚合的化合物的量优选约 10 重量份或更大，更优选约 20 重量份或更大，最优选约 30 重量份或更大。以配方总重量 100 份计，可自由基聚合的化合物的量优选约 90 重量份或更小，更优选约 85 重量份或更小，最优选的 80 重量份或更小。

[0024] 在另一具体实施方式中，本发明的可聚合组合物还可包括具有硅氧烷主链和可聚合反应性部分的一种或多种化合物、低聚物或预聚物，在美国专利 6,777,512（标题为 AMINE ORGANOBORANE COMPLEX INITIATED POLYMERIZABLE COMPOSITIONS CONTAINING SILOXANE POLYMERIZABLE COMPONENTS，第 12 栏第 66 行至第 15 栏第 54 行，并入本文作为参考）中公开了用于该一种或多种具有硅氧烷主链和可聚合反应性部分的化合物、低聚物或预聚物的聚合的催化剂。

[0025] 本发明的可聚合组合物还可含有稳定量的二烷基羟基胺或稳定的氮氧自由基 (nitroxyl radical), 如 Jialanella 的美国专利公开 2005/0004332 (并入本文作为参考) 公开的那些。本文中使用的稳定是指防止聚合直至需要聚合的时候。通常这意味着在正常储存条件下禁止聚合。正常储存条件意味着在温度为约 0°C 至约 40°C 下储存, 其中粘合剂储存在密封容器中。稳定的组合物为在限定的时期内不经历不所需的粘度增加的组合物。粘度增加是存在单体聚合的证据。在优选的具体实施方式中, 当储存在 40°C 或更低的温度下时, 如果经过 30 天粘度增加不超过 150 % 或更小, 则组合物是稳定的, 更优选 100 % 或更小 (经过 30 天), 最优选 50 % 或更小 (经过 30 天)。优选的可用于此处的二烷基羟基胺包括任意当包括在本发明的组合物中时, 提高组合物的稳定性 (如本文所述) 的化合物。优选的二烷基羟基胺中包括购自 BASF 的羟基胺 freebase, 购自 Mitsui Chemicals America, Inc. 的羟基胺衍生物和购自 Ciba Specialty Chemicals 的 IRGASTAB™ FS 产品, 其含有氧化双(氢化脂烷基)胺 (bis(hydrogenate tallow alkyl) amine), 也被称为双(N-十二烷基)N-羟基胺。以足够的量使用二烷基羟基胺以稳定本发明的组合物。优选地, 以本发明的组合物的重量计, 二烷基羟基胺的用量为约百万分之 1 份或更大, 更优选约百万分之 2 份或更大, 最优选约百万分之 5 份或更大。优选地, 以本发明的组合物的重量计, 二烷基羟基胺的用量为约百万分之 100,000 份或更小, 更优选约百万分之 50,000 份或更小, 还更优选约百万分之 25,000 份或更小, 最优选约百万分之 10,000 份或更小。

[0026] 本发明的组合物还可包括用于可聚合组合物的固化的促进剂。该促进剂包括至少一种含有醌结构的化合物, 或至少一种含有至少一个芳环和一个或多个 (优选两个) 在芳环上的选自羟基、醚或两者的取代基的化合物。当使用化合物时, 取代基相对于彼此的位置为邻位或对位。在一个具体实施方式中, 促进剂为任意促进可聚合组合物固化的含有醌结构的化合物, 如 Jialanella 的美国专利公开 2005-0004332 (并入本文作为参考) 中所述。对粘合剂组合物, 优选的醌也促进可聚合组合物对基材表面的粘合。更优选的醌包括蒽醌、苯醌、2-苯基苯醌、邻醌和取代的苯醌。最优选的含醌化合物包括苯醌。

醌的用量为促进组合物的固化而不抑制组合物到基材表面的粘合的量。如果使用量太少，固化速度不会明显增加。如果使用量过多，组合物将不会粘合到基材表面。优选地，以 100 份可聚合组合物计，醌的用量为约 0.01 重量份或更大，更优选约 0.02 重量份或更大，最优选约 0.04 重量份或更大。优选地，以 100 份可聚合组合物计，醌的用量为约 0.1 重量份或更小，更优选约 0.8 重量份或更小，最优选约 0.4 重量份或更小。

[0027] 在另一具体实施方式中，促进剂包括至少一种含有至少一个芳环和至少一个（优选两个）选自羟基、醚或两者的在芳环上的取代基的化合物，其中该两个取代基相对于彼此的位置为邻位或对位。如 Jialanella 的美国专利公开 2005-0004332 中所述（并入本文作为参考），含有取代的芳环的化合物与具有过氧部分的化合物一起使用。取代的芳族化合物可含有任意芳族部分，包括具有多环结构的那些。取代的芳族化合物优选含有两个或多个选自羟基或醚的官能团。优选取代的芳族化合物含有至少一个羟基和另一羟基或醚部分。最优选取代的芳族化合物含有至少一个羟基和至少一个醚部分。优选取代的芳族化合物含有苯、萸或萘芳环结构。取代的芳族化合物可被任意不影响自由基形成或自由基与其他化合物的反应的取代基取代。优选的取代基包括烷基、芳基或芳烷基基团，和含有氧或硫杂原子的基团。最优选的取代基包括芳基基团和含有杂原子的基团。最优选的含有取代的芳环的化合物中包括萸氢醌、萘氢醌、氢醌的甲基醚和氢醌的烷基醚。含有取代的芳环的化合物的用量为促进组合物固化和不抑制组合物到基材表面的粘合的用量。如果使用量太少，固化速度不会明显增加。如果使用量过多，组合物将不会粘合到基材表面。优选地，以 100 份可聚合组合物计，含有取代的芳环的化合物的用量为约 0.1 重量份或更大，更优选约 1 重量份或更大，最优选约 2 重量份或更大。优选地，以 100 份可聚合组合物计，含有取代的芳环的化合物的用量为约 4 重量份或更小，更优选约 3 重量份或更小，最优选约 2.5 重量份或更小。

[0028] 含有过氧的化合物与含有取代的芳环的化合物一起使用。可使用任意与含有取代的芳环的化合物反应形成自由基的含有过氧的化合物。优选的含有过氧的化合物包括二烷基过氧化物、二芳基过氧

化物、二酰基过氧化物、烷基氢过氧化物、芳基氢过氧化物和芳基氢过氧化物。更优选的含有过氧的化合物包括叔丁基过氧化物、苯甲酰基过氧化物、过苯甲酸叔丁酯。最优选的含有过氧的化合物包括苯甲酰基过氧化物和过苯甲酸叔丁酯。含有过氧的化合物的用量为促进组合物固化的量。如果使用量太少，固化速度不会明显增加。如果使用量过多，粘合剂不会粘合到聚烯烃上。优选地，以 100 份可聚合组合物计，含有过氧的化合物的用量为约 0.1 重量份或更大，更优选约 1 重量份或更大，最优选约 2 重量份或更大。优选地，以 100 份可聚合组合物计，含有过氧的化合物的用量为约 4 重量份或更小，更优选约 3 重量份或更小，最优选约 2.5 重量份或更小。优选地，选择含有过氧的化合物比含有取代的芳环的化合物的相对量，以使由过氧化物产生的自由基中的大部分与取代的芳环化合物反应。因而，含有过氧的化合物比含有芳环的化合物的摩尔比为 1 或更小。如果该比太高，将不会观察到对聚烯烃的粘合。如果该比太低，则粘合剂固化速度不增大。优选含有过氧的化合物比含有取代的芳环的化合物的摩尔比为约 1:4 或更大，最优选约 2:3 或更大。优选含有过氧的化合物比含有取代的芳环的化合物的摩尔比为约 1:1 或更小。

[0029] 优选促进剂位于不含酰胺-硼酸酯的部分。含有酰胺-硼酸酯的部分通常被称为硬化剂侧 (hardener side)，另一部分被称为树脂侧 (resin side)，因为在该部分中有最大部分的可聚合化合物。

[0030] 本文中使用的烃基意味着任意具有碳和氢原子的部分，包括饱和和不饱和，支化和非支化，烃链和芳族和非-芳族环结构。烷基是指支化和非支化饱和烃链。烯基是指支化和非支化不饱和烃链。芳基意味着芳烃部分。烷芳基意味着接有直或支化烃链的芳烃部分。芳烷基意味着接有芳基基团的直或支化烃链。酰基意味着烃基和羰基部分。亚烷基意味着二价烷基部分。除非另行指出，这些部分可用不明显影响该部分连接或键合到的化合物的官能的任意其他取代基取代。

[0031] 本发明的两-部分可聚合组合物或粘合剂组合物适用于用于两-部分组合物的传统商用配料设备。一旦将两部分结合起来，就应该迅速使用组合物，因为有效储存期 (useful pot life) (open time) 可较短，这取决于单体混合、酰胺-硼酸酯的量、催化剂的量和进行粘合

时的温度。将本发明的粘合剂组合物涂到一种或两种基材上，然后将基材结合在一起，优选加压以迫使多余的组合物离开粘合层（bond line）。通常，在涂好组合物不久后就应使基材与涂在其间的组合物接触，优选在约10分钟之内。通常的粘合层厚度为约0.005英寸（0.13 mm）至约0.03英寸（0.76 mm）。由于本发明的组合物既可用作粘合剂又可用作缝隙填料，如果需要填缝，粘合层可更厚。所述粘合过程可容易地在室温下进行，为提高粘合度（degree of bonding），优选保持温度低于约55℃，更优选低于约40℃。

[0032] 组合物还可包括多种任选的添加剂。一种特别有用的添加剂为增稠剂如中等至高（约10,000至约1,000,000）分子量的聚甲基丙烯酸甲酯，以100份组合物计，其加入量可为约10至约60重量份。可使用增稠剂以增加组合物的粘度以有利组合物的应用。

[0033] 另一特别有用的添加剂为弹性材料。该材料可改进用其制备的组合物的断裂韧性，这一点在例如粘合刚性、高屈服强度的材料（如不和其他材料，如韧性聚合物基材（flexible polymeric substrate），一样容易机械吸收（mechanically absorb）能量的金属基材）时，可以是有利的。以100份组合物计，可加入的该添加剂的量为约5重量份至约35重量份。可用的弹性改性剂包括氯化或氯磺化的聚乙烯，如HYPALON™ 30（购自 E. I. Dupont de Nemours & Co., Wilmington, Delaware）和苯乙烯与共轭二烯的嵌段共聚物（购自 Dexco Polymers 商标为 VECTOR，和购自 Firestone，商标为 STERION）。也有用且甚至更优选的为某些接枝共聚物树脂，如包括被相对坚硬的壳包围的橡胶或类橡胶核或网络的粒子，这些材料通常被称为“核-壳”聚合物。最优选的为购自 Rohm and Haas 的丙烯腈-丁二烯-苯乙烯接枝共聚物。除了改进组合物的断裂韧性外，核-壳聚合物也可给予未固化的组合物提高的铺展和流性质（spreading and flow properties）。可通过对组合物而言减少的在由注射器型涂布器配料时留下不所需的“线”，或被涂到垂直表面后流挂或滑挂（sag or slump）的趋势，证明这些提高的性质。为达到改进的抗流挂-滑挂性，使用超过约20份的核-壳聚合物添加剂是所需的。通常，增稠聚合物的用量是给予所制备的聚合物或粘合剂所需的韧度的量。

[0034] 使用本发明的酰胺-硼酸酯的可聚合组合物可用于多个方面，包括如粘合剂、涂料、底漆、以改性聚合物表面和注射成型树脂。它们也可在如树脂传递成型操作中与玻璃和金属纤维毡片（metal fiber mat）一起用作基体树脂。它们还可在如制造电学组件、印刷电路板之类中用作密封剂和缸封化合物（potting compound）。很所需地，它们提供了可粘合宽范围的基材的可聚合粘合剂组合物，该基材包括聚合物、木材、陶瓷、混凝土、玻璃和已底涂或未底涂（primed or unprimed）的金属。另一所需的相关应用为其用于提高油漆对低表面能基材（如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚酰胺、聚四氟乙烯及它们的共聚物）的粘合。在该具体实施方式中，将组合物涂在基材表面以改性该表面以提高最终涂料对基材表面的粘合。之后将涂料涂在处理过的表面上。

[0035] 可聚合组合物尤其适用于不使用复杂的表面制备技术、底涂等等，黏附地粘合以往很难粘合的低表面能塑料或聚合物基材。低表面能基材是指具有约 45 mJ/m^2 或更小，更优选约 40 mJ/m^2 或更小，最优选约 35 mJ/m^2 或更小的表面能的材料。该类材料包括聚乙烯、聚丙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚酰胺、间同立构聚苯乙烯、含有烯烃的嵌段共聚物，和氟化聚合物如聚四氟乙烯（TEFLON™）（其具有小于约 20 mJ/m^2 的表面能）。（通常同义地使用表达方式“表面能”与“临界润湿张力”）。其他可用本发明的组合物有效地粘合的表面能略高的聚合物包括聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯和聚氯乙烯。

[0036] 使用本发明的酰胺-硼酸酯的可聚合组合物可方便地用作两-部分粘合剂。如加工（working with）该材料时正常的操作一样掺合可聚合组合物的组分。用于酰胺-硼酸酯的释出化合物通常包括在自由基可聚合组分中，从而使其与酰胺-硼酸酯分离，因而提供两部分组合物的一部分。聚合引发剂体系的酰胺-硼酸酯提供组合物的第二部分，在稍前于决定将其用于组合物时，将其加入第一部分。类似地，保持用于杂环开环化合物聚合的路易斯酸催化剂与杂环开环化合物分离。可将路易斯酸催化剂直接加入第一部分或可将其预-溶解于合适的载体如反应性烯属单体（即，甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯/聚甲基丙烯酸甲酯粘稠溶液）中。

[0037] 通过使组合物的各部分接触，使基材之一与粘合剂组合物接触，使基材间涂有粘合剂组合物的基材接触并使得粘合剂组合物固化，粘合剂组合物可用于将两个或多个基材粘合在一起。在另一具体实施方式中，本发明涉及层压材料，其包括在基材间涂有固化的本发明的组合物的两个或多个基材。该固化的粘合剂组合物含有衍生自本文所述的酰胺-硼酸酯的有机硼烷的残基。

[0038] 优选地，混合的两-部分组合物具有合适的粘度以使得可无滴流（dripping）应用。优选地，两个独立组分的粘度应为同一级别或量级。优选地，混合的组合物具有约 100（0.1 Pa.S）厘泊或更大，更优选约 5,000（5.0 Pa.S）厘泊或更大，最优选约 10,000（10.0 Pa.S）厘泊或更大的粘度。优选地，粘合剂组合物具有约 500,000（500 Pa.S）厘泊或更小，更优选 150,000（150 Pa.S）厘泊或更小，还更优选约 100,000（100 Pa.S）厘泊或更小，最优选约 50,000（50 Pa.S）厘泊或更小的粘度。采用布鲁克菲尔德粘度计，根据 ASTM D2196，使用 7 号转轴，20 RPM 和 25°C 的条件测量在本段所用的粘度。

具体实施方式

[0039] 仅为解释说明的目的包括下述实施例，其无意限制权利要求的范围。除非另行指出，所有份数和百分数均以重量计。

成分

[0040] 在下文给出的实施例中使用下述成分：

甲基丙烯酸甲酯，购自 Rohm and Haas；

聚(甲基丙烯酸甲酯) (270,000 mw) ， 购自 Rohm America Inc.， 商标和命名为 DEGALON LP51/07；

聚(甲基丙烯酸甲酯) 996,000 mw， 购自 Aldrich；

热解法二氧化硅， 购自 Cabot Corporation， 商标和命名为 CAB-O-SIL™ TS-720；

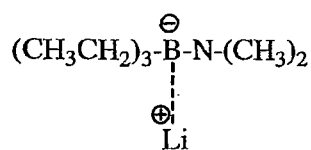
丙烯酸， 购自 Sigma Aldrich；

PARALOID™ BTA 753 (ER) 甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯和共聚物， 购自 Rohm & Haas Company；

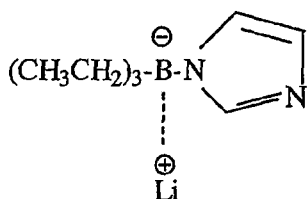
HYPALON™ 20 氯磺化的聚乙烯， 购自 Dupont-Dow Elastomers；

SCOTCHLITE™ VS5500 玻璃小孔, 购自 3M。

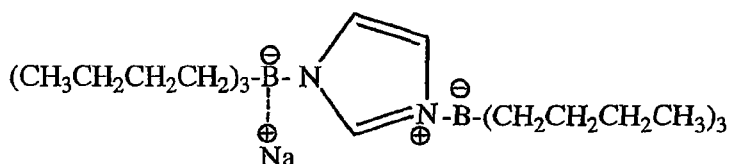
酰胺-硼酸酯 1



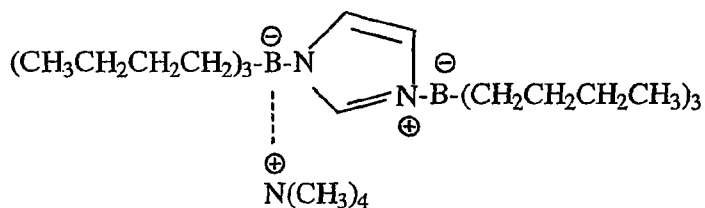
酰胺-硼酸酯 2



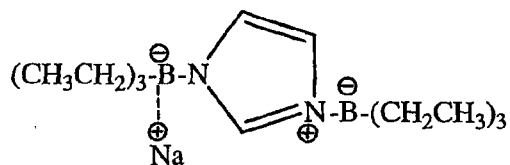
酰胺-硼酸酯 3



酰胺-硼酸酯 4

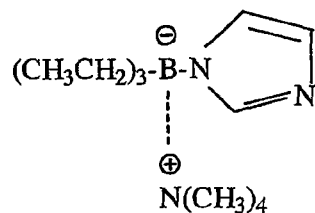


酰胺-硼酸酯 5

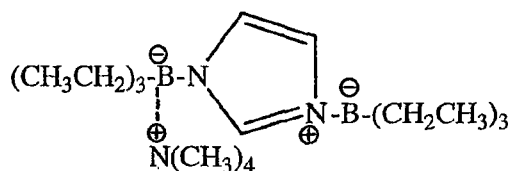


酰胺-硼酸酯 6 为与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合的酰胺-硼酸酯 5。

酰胺-硼酸酯 7

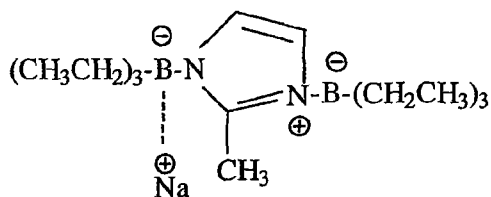


酰胺-硼酸酯 8

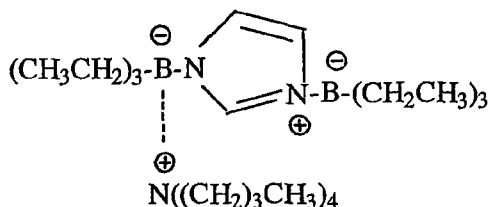


将酰胺-硼酸酯 8 与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合。

酰胺-硼酸酯 9

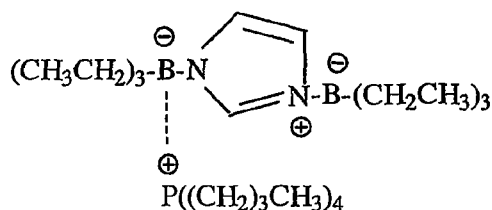


酰胺-硼酸酯 10



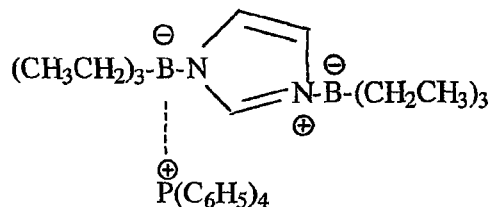
将酰胺-硼酸酯 10 与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合。

酰胺-硼酸酯 11



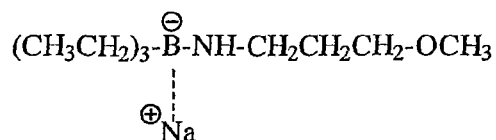
将酰胺-硼酸酯 11 与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合。

酰胺-硼酸酯 12

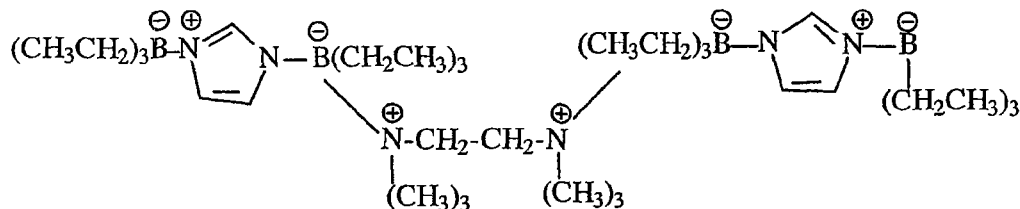


将酰胺-硼酸酯 12 与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合。

酰胺-硼酸酯 13



酰胺-硼酸酯 14



将酰胺-硼酸酯 14 与 30 摩尔%的甲氧基丙胺（基于含硼当量）混合。

合成酰胺-硼酸酯

[0041] 已理解本发明在没有任意不曾具体公开的组分的情况下是可操作的。除非相反地声明，所有份数和百分数均在重量基础上表达。术语“过夜”（如果使用）指近似 16-18 小时的时间，“室温”（如果使用）指约 20-25°C 的温度。

[0042] 所有试剂均购自 Aldrich，所有溶剂均用 Pangborn 等人，Organometallics, 15, 1518-1520, (1996) 公开的技术纯化。所有化合物、溶液和反应均在惰性气氛下（干燥箱）处理。¹H 和 ¹³C NMR 位移参照内部溶剂共振（internal solvent resonance），并相对于 TMS 报道。

实施例 1

制备酰胺-硼酸酯 1 锂二甲基酰胺三乙基硼酸酯

[0043] 通过注射器向锂二甲基酰胺（2.55 g, 50 mmol）固体在 30 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（4.90 g, 50 mmol），并在室温下搅拌所得混合物 5 小时。在真空中除去溶剂以得到白色固体。进一步用己烷洗涤粗产物并将其在真空下干燥 2 小时以得到所需产物（收率 86%）。

[0044] 光谱数据如下：¹H NMR (C₆D₆, 23°C): δ 3.89 (s br, 6 H), 1.90 (t, 9 H, CH₂Me), 0.42 (q, 6 H, CH₂Me)。

制备酰胺-硼酸酯 5

[0045] 通过注射器经过 45 分钟向咪唑的钠盐（4.5 g, 50 mmol）固体在 30 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（9.80 g, 100 mmol），并在室温下搅拌所得混合物过夜。在真空中除去溶剂以得到棕

色油。未经进一步纯化使用粗产物（收率 98 %）。

制备酰胺-硼酸酯 8

[0046] 通过注射器经过 60 分钟，向咪唑的钠盐（9.006 g，100 mmol）和氯化四甲铵（10.96 g，100 mmol）在 200 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（19.6 g，200 mmol），并在室温下搅拌所得混合物过夜。

[0047] 过滤形成的盐并用 25 mL 的 THF 洗涤两次。在真空中除去滤液的溶剂，以得到所需的棕色油产物。未经进一步纯化使用粗产物（收率 88 %）。

制备酰胺-硼酸酯 9

[0048] 通过注射器经过 45 分钟，向 2-甲基咪唑的钠盐（5.205 g，50 mmol）固体（通过使 2-甲基咪唑与化学计算量的 NaH 在 THF 中反应制备）在 30 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（9.81 g，100 mmol），并在室温下搅拌所得混合物过夜。在真空中除去溶剂以得到棕色油（14.35 g，收率 95.6 %）。未经进一步纯化使用粗产物。

制备酰胺-硼酸酯 10

[0049] 通过注射器经过 60 分钟，向咪唑的钠盐（9.006 g，100 mmol）和氯化四丁铵（27.90 g，100 mmol）在 200 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（19.6 g，200 mmol），并在室温下搅拌所得混合物过夜。过滤形成的盐并用 25 mL 的 THF 洗涤两次。在真空中除去滤液的溶剂以得到所需的棕色油产物（43.9 g，86.7 %）。

制备酰胺-硼酸酯 11

[0050] 通过注射器经过 60 分钟，向咪唑的钠盐（9.006 g，100 mmol）和溴化四丁基磷（34.1 g，100 mmol）在 200 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷（19.6 g，200 mmol），并在室温下搅拌所得混合物过夜。过滤形成的盐并用 25 mL 的 THF 洗涤两次。在真空中除去滤液的溶剂以得到所需的棕色油状固体产物。未经进一步纯化使用粗产物（46.6 g，收率 89.1 %）。

制备酰胺-硼酸酯 12

[0051] 通过注射器经过 60 分钟，向咪唑的钠盐（4.5 g，50 mmol）和溴化四苯基磷（21 g，50 mmol）在 200 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加

入三乙基硼烷 (9.8 g, 100 mmol), 并在室温下搅拌所得混合物过夜。过滤形成的盐并用 25mL 的 THF 洗涤两次。在真空中除去滤液的溶剂以得到所需的棕色固体产物。未经进一步纯化使用粗产物 (27.47 g, 收率 91.2%)。

制备酰胺-硼酸酯 13

[0052] 通过注射器经过 15 分钟, 向三乙基硼烷 (4.9 g, 50 mmol) 在 30 mL 的 THF 中的溶液缓慢加入 3-甲氧基丙基胺 (4.5 g, 50.5 mmol), 然后向所得混合物加入氢化钠 (1.22 g, 50.8 mmol)。然后温和回流 (gently refluxed) 该淤浆过夜。在真空中除去溶剂以得到灰白色 (off white) 固体, 用己烷洗涤该固体并干燥 (9.32 g, 收率 89.1%)。未经进一步纯化使用粗产物。

制备酰胺-硼酸酯 14

[0053] 通过注射器经过 60 分钟, 向咪唑的钠盐 (4.5 g, 50 mmol) 和二碘化六甲基-1,2-乙烷二铵 (10.1 g, 25.2 mmol) (通过使四甲基乙二胺与过量甲基碘反应制备) 在 200 mL 的 THF 中的淤浆缓慢加入三乙基硼烷 (9.8 g, 100 mmol), 并在室温下搅拌所得混合物过夜。过滤形成的盐并用 25mL 的 THF 洗涤两次。在真空中除去滤液的溶剂以得到所需的棕色固体产物。未经进一步纯化使用粗产物 (13.3 g, 收率 79.2%)。

制备粘合剂组合物

[0054] 通过混合每部分的成分制备两部分配方, 然后将其置于单独的容器中。制造了多种不同的部分 B (硬化剂侧) 配方。

部分 A-树脂

[0055] 将下述成分加入 1 加仑 (3.79 升) 金属罐, 并在球辊磨机 (ball roll mill) 上滚轧 (rolled) 24 至 72 小时。对酰胺-硼酸酯 1 至 8, 成分为 63 份甲基丙烯酸甲酯, 18 份聚甲基丙烯酸甲酯 (270,000 mw), 和 5 份氯磺化的聚乙烯 (HYPALON™ 20 mw)。将 86 份掺合的成分加入 8 oz. (236 mL) 塑料杯。使用压舌板手工彻底混合成分 3 分钟。加入 2 份玻璃小孔和 2 份热解法二氧化硅并使用压舌板手工彻底混合成分 3 分钟。加入 10 份丙烯酸并使用压舌板手工彻底混合成分 3 分钟。将所得混合物包装入 8 oz. (236 mL) 塑料杯中。

[0056] 对酰胺-硼酸酯 9 至 14, 成分为 58.7 份甲基丙烯酸甲酯, 16.3 份甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物, 15.2 份氯磺化的氯聚乙烯 (chlorosulfonated chloro polyethylene) 0.25 份氢醌的甲基醚和 9.5 份甲基丙烯酸。使用 Hauschild Engineering 的双不对称离心机 (dual asymmetric centrifugal) FlackTek SpeedMixer™ DAC 400 FVZ 混合所有树脂配方。使用轧制机, 以 40 %氯磺化的氯化聚乙烯比 60 %MMA 的比使氯化聚乙烯与甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 结合为预掺合物 (preblend)。将氯磺化的氯化聚乙烯-MMA 预掺合物加入 speed mixing cup, 然后加入甲基丙烯酸甲酯和甲氧基苯酚 (MEHQ™)。然后将甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物加入 speed mixing cup, 并使用压舌板手工使其立刻与其他成分结合。将 speed mixing cup 放入 speed mixer 并在速度为 1,800 rpm 下连续 3 次混合 1 分钟。

部分 B 硬化剂

[0057] 对酰胺-硼酸酯 1 至 8, 将包括 633 份甲基丙烯酸甲酯, 180 份聚(甲基丙烯酸甲酯), 45 份苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物的部分 B (硬化剂侧) 放入半加仑漆罐中并在轧制机上滚轧过夜。一旦聚合物溶解为 (dissolved to) 均匀掺合物 (homogeneous blend), 将 85.8 份放入 8 oz. (236 mL) 塑料容器中, 加入 2 份热解法二氧化硅和 2 份玻璃珠并使用压舌板手工混合。最后, 将 10 份酰胺-硼酸酯加入容器并混合。对酰胺-硼酸酯 6 和 8, 以存在的酰胺-硼酸酯的摩尔数计, 将 30 摩尔 %甲氧基丙胺加入硬化剂侧。对酰胺-硼酸酯 9 至 14, 部分 B 包括 65 %甲基丙烯酸甲酯, 25 %甲基丙烯酸酯-丁二烯-苯乙烯共聚物, 0.25 % IRGASTAB™ FS301 FF, 其为 IRGASTAB™ FS301 FF-氧化的双(氢化脂烷基)胺 (IRGASTAB™ FS042) 和三(2,4-二-叔丁基苯酚)磷酸酯 (Ciba Specialty Chemicals 的商标) 和 10 份三-正丁基硼烷和甲氧基丙胺的混合物的混合物。

[0058] 使用上述步骤制备了多个部分 A 配方。在下表 1 中描述了配方。

[0059] 根据 ASTM D3165-91 在下列基材上多次从下列应用测试上述粘合剂的搭接剪切强度 (lap shear strength)。覆盖和重叠的表面面积为 1 英寸 (2.54 cm) 宽 1/2 英寸 (1.27 cm) 长。使用 30 密耳 (0.76

mm) 玻璃珠维持 30 密耳 (0.76 mm) 的粘合厚度。在 Instron 5500 上以 0.5 英寸 (1.27 cm) 每分钟的速率拉样品直至破坏, 以磅每平方英寸记录破坏时的应力。结果列于下表 1 中。基材的表面未经预处理。样品在室温下固化 3 天, 并在室温 (约 23°C) 下测试。聚丙烯基材为 30%长玻璃填充的聚丙烯, 购自 the Dow Chemical Company, 名为 DLGF 9310.00Z (30 %长玻璃纤维填充的)。e-涂层基材为 ACT 冷轧钢, ED 6100, 购自 ACT Laboratories, Inc., Hillsdale, Michigan。关于破坏模式 (mode of failure): 内聚破坏意味着破裂发生在粘合剂内; 粘合破坏意味着粘合剂被拉离基材。基材破坏意味着基材破裂先于粘合剂粘合破坏或内聚地破坏; SD 代表基材层离, 它意味着一层基材被扯下。使用布鲁克菲尔德粘度计, 20 rpm, 和 7 号转轴在 25°C 下根据步骤 ASTM D2196 测试粘度或某些配方。结果列于表中。

酰胺 - 硼酸酯	PP 破裂载荷 lbf (N)	PP 破裂 psi (MPa)	破坏模式	E-涂层 破裂载荷 lbf (N)	E-涂层 破裂 psi (MPa)	破坏模式
1	178 (792)		粘合			
2	504 (2242)		基材			
3	495 (2209)		基材			
4	409 (1819)	817 (5.63)	粘合 / SD	706.3 (3140)	1413 (9.74)	内聚
5	308 (1370)	615 (4.24)	粘合 / SD	518 (2304)	1036 (7.14)	内聚
6	557 (2478)	1114 (7.68)	基材	806 (3585)	1611 (11.1)	内聚
7	551 (2451)	1102 (7.60)	基材	1025 (4559)	2049 (31.4)	内聚
8	279 (1241)	557 (3084)	内聚 /	230 (1023)	459 (7.05)	内聚 / 未固化
9	N/A	10.52 (7.2) 53	基材	N/A	15.88 (10.95)	内聚
10	N/A	781 (5.38)	薄膜 内聚	N/A	1215 (8.377)	内聚
11	N/A	803 (5.54)	薄膜 内聚	N/A	1527 (10.53)	内聚
12	N/A	500 (3.45)	粘合	N/A	1712 (11.80)	内聚
13	N/A	864 (5.96)	基材	N/A	1625 (11.20)	内聚
14	N/A	1040 (7.171)	基材	N/A	1373 (9.467)	内聚

SD 意味着基材层离。PP 意味着聚丙烯为基材。

E-涂层意味着基材为 e-涂布的金属板。

[0060] 实施例说明酰胺-硼酸酯可固化丙烯酸粘合剂和粘合至低能基材。