



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102906133 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180024818. 1

C07D 233/58(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 05. 13

C09D 4/00(2006. 01)

C07D 233/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/345, 624 2010. 05. 18 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 11. 19

CN 101341872 A , 2009. 01. 14, 全文 .

CN 1580029 A , 2005. 02. 16, 全文 .

US 2008125559 A1 , 2008. 05. 29, 全文 .

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/036370 2011. 05. 13

Hiroyuki Ohno 等 .Development of new
class of ion conductive polymers based on
ionic liquids. 《Electrochimica Acta》.2004,
第 50 卷第 255-261 页 .

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/146326 EN 2011. 11. 24

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

审查员 韩晶

(72) 发明人 凯文·M·莱万多夫斯基

贾森·D·克拉珀

乔尔·D·奥克斯曼

拉里·R·克雷普斯基 朱培旺

王一中

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 张爽 郭国清

(51) Int. Cl.

C08F 220/30(2006. 01)

C08F 220/34(2006. 01)

权利要求书3页 说明书31页

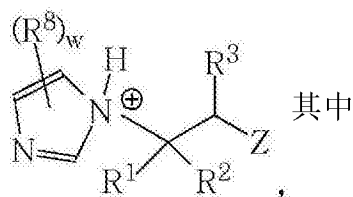
(54) 发明名称

可聚合的离子液体组合物

(57) 摘要

所述组合物包含酸官能单体或酸官能共聚物
(或其共轭碱), 和咪唑化合物(或其共轭酸)。

1. 一种可聚合的离子液体,其包含可聚合阴离子和具有下式的阳离子:



Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团,

R¹为 H 或 C₁-C₂₅烷基,

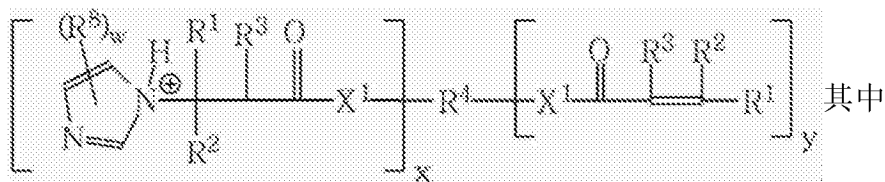
R²为 H 或 -CO-X¹-R⁵, 其中 R⁵为 H 或 C₁-C₂₅烷基, 并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-, 其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基; 并且

R³为 H 或 CH₃,

R⁸为 (杂) 烃基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

前提条件是当 Z 包含腈或吡内酯官能团时, 则 R¹和 R²为 H。

2. 根据权利要求 1 所述的可聚合的离子液体, 其包含具有下式的阳离子:



R¹为 H 或 C₁-C₂₅烷基,

R²为 H 或 -CO-X¹-R⁵, 其中 R⁵为 H 或 C₁-C₂₅烷基, 并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-, 其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基; 并且

R³为 H 或 CH₃,

R⁴为亚烷基、亚环烷基或它们的组合, 其任选被羟基取代;

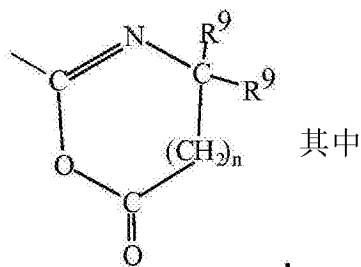
R⁸为 (杂) 烃基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-, 其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基;

x 为 1 至 6,

y 为 0 至 5。

3. 根据权利要求 1 所述可聚合的离子液体, 其中 Z 为



每个 R⁹独立地为 H、具有 1 至 14 个碳原子的烷基, 并且 n 为 0 或 1, 或者

其中 Z 为 -C(O)-X¹-R¹⁰, 其中 R¹⁰为烃基, 所述烃基任选被羟基取代, 并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-, 其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基, 或者

其中 Z 为 -C(O)-R¹⁰, 其中 R¹⁰为烃基, 所述烃基任选被羟基取代。

4. 根据权利要求 1 所述的可聚合的离子液体, 其中所述可聚合阴离子包含烯键式不饱

和可聚合基团和酸性基团,所述酸性基团选自羧酸基团($-\text{COOH}$)、磺酸基团($-\text{SO}_3\text{H}$)、硫酸酯基团($-\text{SO}_4\text{H}$)、磷酸基团($-\text{PO}_3\text{H}_2$)、磷酸酯基团($-\text{OPo}_3\text{H}_2$)或它们的盐。

5. 根据权利要求1所述的可聚合的离子液体,其包含以下物质的可聚合混合物:

- i. 85 重量份至 99.5 重量份的非叔醇的(甲基)丙烯酸酯;
 - ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;
 - iii. 0 重量份至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;
 - iv. 0 份至 5 份的乙烯基单体;和
 - v. 0 份至 50 份的多官能(甲基)丙烯酸酯;
- 以上均基于 100 重量份总单体计。

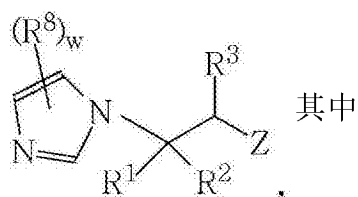
6. 根据权利要求5所述的可聚合的离子液体,其中所述酸官能烯键式不饱和单体的酸基团与咪唑基团的摩尔比为等摩尔 $\pm 20\%$ 。

7. 一种被涂覆的制品,其包含基材和根据权利要求1-6中任一项所述的可聚合的离子液体中任一种的固化涂层。

8. 根据权利要求7所述的被涂覆的制品,其中所述固化涂层具有 $<5 \times 10^{13}$ 欧姆/平方的传导性。

9. 一种可固化组合物,其包含:

- a) 酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物,和
- b) 具有下式的化合物:



Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团,

R^1 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基,

R^2 为 H 或 $-\text{CO}-\text{X}^1-\text{R}^5$, 其中 R^5 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_{25}$ 烷基, 并且 X^1 为 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}^6-$, 其中 R^6 为 H 或 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 烷基; 并且

R^3 为 H 或 CH_3 ,

R^8 为烷基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

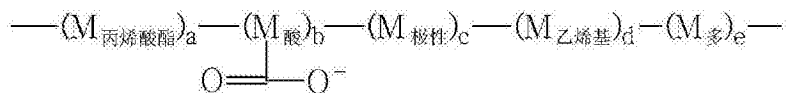
前提条件是, 当 Z 包含腈或吡内酯官能团时, 则 R^1 和 R^2 为 H。

10. 根据权利要求9所述的可固化组合物, 其中所述酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含以下物质的聚合的单体单元:

- i. 85 重量份至 99.5 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;
 - ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;
 - iii. 0 重量份至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;
 - iv. 0 份至 5 份的乙烯基单体;和
 - v. 0 份至 5 份的多官能(甲基)丙烯酸酯单体;
- 以上均基于 100 重量份总单体计。

11. 根据权利要求9所述的可固化组合物, 其中所述酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物具

有下式：



其中

$\text{M}_{\text{丙烯酸酯}}$ 表示具有“a”个聚合的单体单元的衍生自非叔醇的（甲基）丙烯酸酯的聚合的多官能（甲基）丙烯酸酯单体单元，

$\text{M}_{\text{酸}}$ 表示具有“b”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的单体单元，

$\text{M}_{\text{极性}}$ 表示具有“c”个聚合的单体单元的聚合的极性单体单元，

$\text{M}_{\text{乙烯基}}$ 表示具有“d”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的乙烯基单体单元，

以及

$\text{M}_{\text{多}}$ 表示具有“e”个聚合的单体单元的聚合的多官能（甲基）丙烯酸酯单体单元，并且其中 a 和 b 为至少 1，并且 c、d 和 e 可为零或非零。

可聚合的离子液体组合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2010 年 5 月 18 日提交的美国临时专利申请 No. 61/345624 的优先权, 该美国临时专利申请的公开内容据此全文均以引用方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及新型可聚合的离子液体组合物及其用途。

背景技术

[0004] 离子液体 (IL) 为其中阳离子和阴离子弱配位的盐。离子组分中的至少一种为有机的, 并且离子中的一种具有离域电荷。通常在室温下, 及按照定义至少在低于 100°C 下, 这将阻止稳定晶格的形成并致使此类材料以液体存在。例如, 氯化钠, 典型的离子盐, 熔点为约 800°C, 而离子液体 N- 甲基氯化咪唑鎓的熔点为约 75°C。

[0005] 离子液体通常包含与无机阴离子耦合的有机阳离子, 如取代的铵或含氮杂环, 如取代的咪唑鎓。然而其中阳离子和阴离子均为有机的物质也已被描述。当离子液体包含至少一种可聚合基团时, 该离子液体为可聚合的离子液体 (“PIL”)。

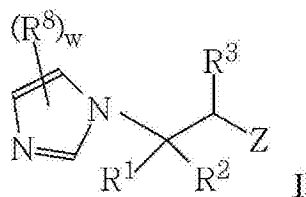
[0006] 最近几年中, 已引起相当多的研究和发展工作的离子液体的一些特征包括广泛的液体范围和它们的高溶解能力, 离子液体对于有机材料和无机材料均为优良溶剂。此外, 离子液体具有高极性、高热稳定性、高折射率和高离子传导性。它们还是不易燃的, 并且具有可忽略的蒸气压。作为反应介质, 离子液体已显示出可加速多种有机反应, 包括 Diels-Alder 环加成反应和烷化反应。

[0007] 可聚合官能团、室温有机液体盐特性、高折射率、高离子传导性和可忽略蒸气压的组合可使它们能够并入新的高值功能性材料。由于它们的低挥发性、不易燃性、高溶解属性和循环的潜在能力, 离子液体已作为环境安全或“绿色”溶剂进行推广以替代常规有机溶剂 (挥发性有机化合物, VOC)。

发明内容

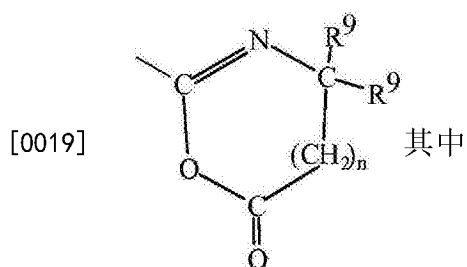
[0008] 本发明提供了用于多种粘合剂和涂层应用的可聚合的离子液体组合物。这些组合物包含酸官能单体或酸官能共聚物 (或其共轭碱), 和式 I 的咪唑化合物 (或其共轭酸)。该组合物通过单体的酸基团和咪唑化合物之间的酸碱相互作用来形成, 和通过离子液体单体的自由基聚合来形成。

[0009]



[0010] 其中

- [0011] Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团，
 [0012] R^1 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基，
 [0013] R^2 为 H, C_1-C_{25} 烷基或 $-CO-X^1-R^5$ ，其中 R^5 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基，并且
 [0014] X^1 为 $-O-$ 或 NR^6- ，其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基；并且
 [0015] R^3 为 H 或 CH_3 ，优选为 H；
 [0016] R^8 为（杂）烃基，该烃基可在 2-、4 或 5- 位被取代，并且 w 为 0、1、2 或 3；
 [0017] 前提条件是当 Z 包含腈或吡内酯官能团时，则 R^1 和 R^2 为 H。
 [0018] 在式 I 的实施例中，如果 Z 为吡内酯官能团，则 Z 具有下式：



- [0020] 每个 R^9 独立地为 H、具有 1 至 14 个碳原子的烷基，并且 n 为 0 或 1。
 [0021] 在其它实施例中，如果 Z 包含酯、酰胺或酮官能团，则 Z 具有式 $-C(O)-(X^1)_a-R^{10}$ ，其中 R^{10} 为（杂）烃基，所述（杂）烃基任选被一个或多个烃基取代，并且 X^1 为 $-O-$ 或 NR^6- ，其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基，并且 a 为 0 或 1。优选地 R^{10} 为烃基，并且更优选地 R^{10} 为具有 1 至 25 个碳原子的烷基。 R^{10} 任选被羟基取代。
 [0022] 在一个实施例中，组合物为可聚合的离子液体，该可聚合的离子液体包含可聚合阴离子和对应于式 I 的咪唑化合物的共轭酸的阳离子。此类可聚合组合物还可包含引发剂，并且可提供至少 0.70 的空气：氮气固化放热比率。当多官能可聚合的离子液体具有足够高的空气：氮气固化放热比率时，可聚合的离子液体可在空气中固化，而不是需要在无氧的情况下固化（例如通过在存在氮气的情况下固化）。
 [0023] 在另一个实施例中，本公开提供了一种可交联组合物，该可交联组合物包含酸官能共聚物和式 I 的化合物。此类组合物可包含浆料聚合物组合物，该组合物包含形成咪唑基团和酸官能共聚物的酸基团之间的酸碱相互作用的溶质酸官能共聚物、溶剂酸官能单体和式 I 的咪唑化合物。
 [0024] 如本文所用：
 [0025] “丙烯酸酯”以一般意义使用，并且不仅指丙烯酸的衍生物，还分别指胺衍生物和醇衍生物；
 [0026] “（甲基）丙烯酸酯”包括丙烯酸酯基和甲基丙烯酸酯基两者；即，包括酯和酰胺两者在内。
 [0027] “聚（甲基）丙烯酸酯”是指具有两个或更多个（甲基）丙烯酸酯基的化合物，该丙烯酸酯基可起到迈克尔（Michael）受体的作用。
 [0028] “可固化的”是指借助于冷却（以硬化热熔融材料）、加热（以干燥和硬化溶剂中的材料）、化学交联、辐射交联等将可涂覆型材料转化成固体、基本上不流动的材料。
 [0029] “烷基”包括直链、支链和环状烷基，并且包括未取代的和取代的烷基。除非另外指明，否则所述烷基通常包含 1 至 20 个碳原子。如本文所用的“烷基”的例子包括（但不限于）

甲基、乙基、正丙基、正丁基、正戊基、异丁基、叔丁基、异丙基、正辛基、正庚基、乙基己基、环戊基、环己基、环庚基、金刚烷基和降冰片基等。除非另外指明,否则烷基可为一价或多价的。

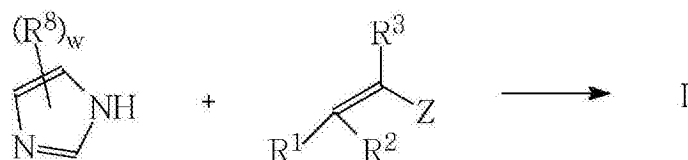
[0030] “杂烷基”包括具有一种或多种独立地选自 S、O 和 N 的杂原子的直链、支链和环状烷基,该烷基具有未取代的和取代的烷基。除非另外指明,否则杂烷基通常包含 1 至 20 个碳原子。“杂烷基”是下文所述“包含一种或多种 S、N、O、P 或 Si 原子的烃基”的子集。如本文所用的“杂烷基”的例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、3,6-二氧杂庚基、3-(三甲基甲硅烷基)-丙基、4-二甲基氨基丁基等。除非另外指明,否则杂烷基可为一价或多价的。

[0031] “芳基”是包含 6-18 个环原子的芳族基并且可包含任选的稠环,该稠环可为饱和的、不饱和的或芳族的。芳基的例子包括苯基、萘基、联苯、菲基和蒽基。杂芳基为包含 1-3 个诸如氮、氧或硫之类的杂原子的芳基并且可包含稠环。杂芳基的一些例子为吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、~~咪唑~~唑基、咪唑基、吡唑基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳基和杂芳基可为一价或多价的。

[0032] “(杂)烃基”包括烃基烷基和芳基,以及杂烃基杂烷基和杂芳基,后者包含一种或多种链氧杂原子,如醚或氨基。杂烃基可任选地包含一种或多种链(链中)官能团,所述官能团包括酯、酰胺、脲、氨基甲酸酯和碳酸酯官能团。除非另外指明,否则非聚合的(杂)烃基通常包含 1 至 60 个碳原子。除了以上对于“烷基”、“杂烷基”、“芳基”和“杂芳基”所述的那些外,如本文使用的这种杂烃基的一些例子包括(但不限于)甲氧基、乙氧基、丙氧基、4-二苯基氨基丁基、2-(2'-苯氧基乙氧基)乙基、3,6-二氧杂庚基、3,6-二氧杂己基-6-苯基。

[0033] 式 I 的咪唑化合物为咪唑化合物和迈克尔受体化合物的迈克尔加成产物;即,一种具有缺电子双键和吸电子官能团的化合物,包括 α , β -不饱和酯、酰胺、酮、腈和吡内酯。此类化合物可如方案 I 中所述的进行制备。

[0034]



[0035] 其中

[0036] Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团,

[0037] R^1 为 H 或 C_1 - C_{25} 烷基,

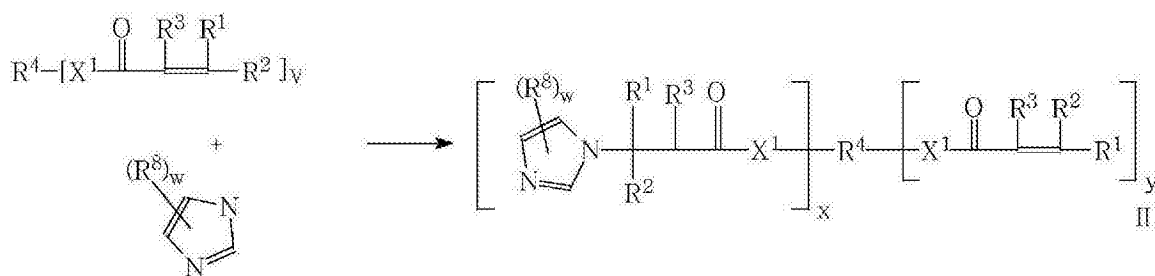
[0038] R^2 为 H 或 $-CO-X^1-R^5$, 其中 R^5 为 H 或 C_1 - C_{25} 烷基, 并且 X^1 为 O- 或 $-R^6$ -, 其中 R^6 为 H 或 C_1 - C_6 烷基; 并且

[0039] R^3 为 H 或 CH_3 ,

[0040] R^8 为 (杂) 烃基, 包括烷基和芳基, 优选为烷基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

[0041] 在一些实施例中, 咪唑化合物可通过咪唑化合物与聚(甲基)丙烯酸酯基化合物的迈克尔加成反应进行制备, 如方案 II 所述:

[0042]



[0043] 其中

[0044] R^1 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基,

[0045] R^2 为 H 或 $-CO-X^1-R^5$, 其中 R^5 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基, 并且 X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基; 并且

[0046] R^3 为 H 或 CH_3 ,

[0047] R^4 为 (杂) 烃基连接基团 (该连接基团还可包含多个链 (链中) 官能团的一个, 包括酯、酰胺、氨基甲酸酯和其它官能团), 并且优选为烃基, 包括亚烷基、亚环烷基或它们的组合, 其任选被一个或多个羟基取代;

[0048] R^8 为 (杂) 烃基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

[0049] X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基;

[0050] x 为 1 至 6, 优选为 1 至 4,

[0051] y 为 0 至 2, 并且

[0052] v 为 $x+y$ 。

[0053] 可以看出, 方案 II 中式 II 的化合物可具有两个或更多个咪唑基团, 从而能够通过酸碱相互作用而使酸官能共聚物交联。另外, 式 II 的化合物可提供具有 (甲基) 丙烯酰基, 其随后通过自由基方法可进行聚合以交联该组合物。包括式 II 的化合物的组合物可与其它单体或酸官能共聚物进行混合, 如将进一步描述的。

[0054] 如上文所示, 式 II 的化合物可通过咪唑化合物至聚丙烯酰基化合物的迈克尔加成来制备。可用的聚丙烯酰基化合物包括具有以下通式的那些:

[0055] $R^4-(X^1-C(O)-CR^3=CR^1R^2)_v$ III

[0056] 其中, 每个 X^1 选自亚烷基、 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中每个 R^6 独立地表示 H 或具有 1 至 6 个碳原子的烷基;

[0057] R^4 为 (杂) 烃基连接基团 (该连接基团还可包含多个链 (链中) 官能团的一个, 包括酯、酰胺、氨基甲酸酯和其它官能团), 并且优选为烃基 (包括亚烷基、亚环烷基或它们的组合), 任选被一个或多个羟基取代;

[0058] v 大于 1, 优选大于或等于 2 并且通常为 2 至 6。

[0059] 在一个实施例中, R^4 可为化合价为至少 2 的多价有机基。多价基团 R^4 的例子包括亚丁基; 亚乙基; 亚丙基; 和 4-氧杂亚庚基 (oxaheptalene); 亚己基; 和 1, 4-双 (甲基) 亚环己基。可预想出所有的异构体或亚烷基, 诸如 1, 2-、1, 3- 和 1, 4- 丁烯异构体。亚烷基还可被羟基例如 2- 羟基-1, 3- 丙烯取代。

[0060] 可用的聚丙烯酰基化合物包括例如丙烯酸酯单体, 所述单体选自: (a) 包含二丙烯酰基的化合物, 诸如二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸 1, 3- 丁二醇酯、二丙烯酸 1, 4- 丁二醇酯、二丙烯酸 1, 6- 己二醇酯、二丙烯酸环己烷二甲醇酯、烷氧基化二丙烯酸己二醇酯、二丙

烯酸新戊二醇酯、己内酯改性的新戊二醇羟基特戊酸酯二丙烯酸酯、二丙烯酸环己烷二甲醇酯、二丙烯酸二甘醇酯、二丙烯酸双丙甘醇酯、双酚-A 二丙烯酸酯、乙氧基化双酚-A 二丙烯酸酯、羟基特戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、二丙烯酸新戊二醇酯、聚二丙烯酸乙二醇酯、丙氧基化二丙烯酸新戊二醇酯、四甘醇二丙烯酸酯、二丙烯酸三环癸烷二甲醇酯、三甘醇二丙烯酸酯、二丙烯酸三丙二醇酯；(b) 包含三丙烯酸酯基的化合物，诸如甘油三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯（例如乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、季戊四醇三丙烯酸酯、丙氧基化三丙烯酸酯（例如丙氧基化三丙烯酸甘油酯）、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯）、三（2-羟乙基）异氰脲酸三丙烯酸酯；(c) 包含更高官能度丙烯酰基的化合物，诸如双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、五丙烯酸二戊赤藓醇酯、乙氧基化四丙烯酸季戊四醇酯、四丙烯酸季戊四醇酯、己内酯改性的六丙烯酸二戊赤藓醇酯；(d) 低聚丙烯酰基化合物，诸如聚氨酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯；上述的聚丙烯酰胺类似物；以及它们的组合。

[0061] 此类化合物可得自供应商，例如宾夕法尼亚州埃克斯顿的沙多玛公司（Sartomer Company, Exton, Pennsylvania）；乔治亚州士麦那的 UCB 化学公司（UCB Chemicals Corporation, Smyrna, Georgia）；和威斯康辛州密尔沃基的奥尔德利奇化学公司（Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin）。其它可用的丙烯酸酯材料包括包含乙内酰胺部分的聚丙烯酸酯，例如美国 4,262,072 所述（Wendling 等人）。

[0062] 其它可用的聚丙烯酰基化合物也包括，例如可自由基聚合的丙烯酸酯低聚物和具有（甲基）丙烯酰基侧基的聚合物，其中至少两个（甲基）丙烯酰基为丙烯酰基。丙烯酰基和甲基丙烯酰基之间相对于迈克尔型加成存在有微分反应性。迈克尔型加成通常以丙烯酰基容易进行，但是仅在甲基丙烯酰基的情况下根本难以进行。为此，聚丙烯酰基组分通常具有至少两个丙烯酰基（例如，作为部分的丙烯酰基氧代或丙烯酰胺官能度），尽管聚（甲基）丙烯酰基化合物也可具有其它（甲基）丙烯酰基（例如，作为部分的甲基丙烯酸酯或甲基丙烯酰胺基官能度）。有利的是，可制备组合物，其中迈克尔加成通过丙烯酰基进行，从而留下未反应的甲基丙烯酰基。此类未反应的甲基丙烯酰基可随后进行自由基聚合。

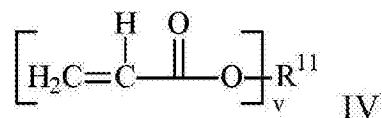
[0063] 就上述可用的聚丙烯酰基化合物而言，应当理解，也可使用相应的酰胺或硫酯。多官能烯键式不饱和单体优选为丙烯酸酯。它更优选地选自：双官能烯键式不饱和丙烯酸酯、三官能烯键式不饱和丙烯酸酯、四官能烯键式不饱和丙烯酸酯、以及它们的组合。其中，更优选双官能和三官能烯键式不饱和丙烯酸酯。

[0064] 其它可有用的丙烯酸酯低聚物包括丙烯酸化环氧树脂，例如环氧官能化材料的二丙烯酸酯（例如，双酚 A 环氧官能化材料的二丙烯酸酯）和聚氨酯丙烯酸酯。可用的丙烯酸化环氧树脂包括例如可以商品名“EBECRYL 3500”、“EBECRYL 3600”、“EBECRYL 3700”和“EBECRYL 3720”得自 UCB 化学公司的丙烯酸化环氧树脂。可用的聚氨酯丙烯酸酯包括例如可以商品名“EBECRYL 270”、“EBECRYL1290”、“EBECRYL 8301”和“EBECRYL 8804”得自 UCB 化学公司的聚氨酯丙烯酸酯。

[0065] 多官能烯键式不饱和单体优选为丙烯酸酯。它更优选地选自：双官能烯键式不饱和丙烯酸酯、三官能烯键式不饱和丙烯酸酯、四官能烯键式不饱和丙烯酸酯、以及它们的组合。其中，更优选双官能和三官能烯键式不饱和丙烯酸酯。

[0066] 优选的多官能烯键式不饱和丙烯酸酯并且可通过下式来描述：

[0067]



[0068] R^{11} 为亚烷基、亚环烷基或它们的组合,任选被羟基取代,一般 R^{10} 为残余的多元醇;

[0069] v 大于 1, 优选大于或等于 2, 并且一般为 2 至 6。

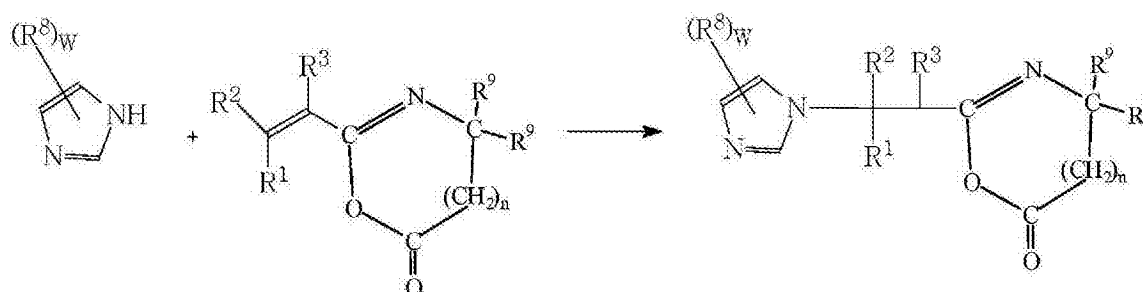
[0070] 适宜多官能烯键式不饱和丙烯酸酯的例子为多元醇的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸酯, 包括例如脂族二醇的二丙烯酸和二甲基丙烯酸酯, 所述脂族二醇诸如乙烯乙二醇、三乙二醇、2, 2- 二甲基 -1, 3- 丙二醇、1, 3- 环戊二醇、1- 乙氧基 -2, 3- 丙二醇、2- 甲基 -2, 4- 戊二醇、1, 4- 环己二醇、1, 6- 己二醇、1, 2- 环己二醇、1, 6- 环己烷二甲醇; 脂族三元醇的三丙烯酸酯诸如丙三醇、1, 2, 3- 丙烷三甲醇、1, 2, 4- 丁三醇、1, 2, 5- 戊三醇、1, 3, 6- 己三醇和 1, 5, 10- 癸三醇; 三(羟乙基) 异氰脲酸酯的三丙烯酸酯; 脂族三元醇的四丙烯酸酯, 诸如 1, 2, 3, 4- 丁四醇、1, 1, 2, 2- 四羟甲基乙烷、1, 1, 3, 3- 四羟甲基丙烷和四丙烯酸季戊四醇酯; 脂族五醇的五丙烯酸和五甲基丙烯酸酯诸如核糖醇; 己醇的六丙烯酸酯诸如山梨醇和二季戊四醇; 芳族二醇的二丙烯酸酯诸如间苯二酚、邻苯二酚、双酚 A 和双(2- 羟乙基) 邻苯二甲酸酯; 芳族三元醇的三丙烯酸酯诸如连苯三酚、间苯三酚和 2- 苯基 -2, 2- 羟甲基乙醇; 和二羟基乙基乙内酰脲的六丙烯酸酯; 以及它们的混合物。

[0071] 式 II 的化合物起反应性单体的作用并因此在可固化组合物被施用于基材或成形为(例如牙科用) 制品如牙冠时在该可固化组合物中是基本上未聚合的。因此, 该可固化组合物在固化时经由所述(例如多官能) 可聚合的离子液体的烯键式不饱和基团的聚合而硬化。此类固化通常导致永久性粘结。例如, 当可固化组合物为粘合剂时, 在不损坏基材的情况下, 粘结的基材通常不能分离。

[0072] 在一些优选的实施例中, 式 II 和 IV 的化合物在它们用作反应性稀释剂时的粘度足够低。在此类实施例中, 组合物可有利地基本上不含溶剂, 尤其是有机溶剂。这可通过在固化前减少或消除干燥组合物而引起制造时间以及能量消耗方面的效率提高。这也可减少组合物的挥发性有机化合物 (VOC) 排放。

[0073] 其中 Z 为吡内酯官能团的式 I 的化合物可通过咪唑化合物与吡内酯化合物的迈克尔加成来制备, 如方案 III 所示:

[0074]



[0075] 其中

[0076] R^1 和 R^2 为 H; 和

[0077] R^3 为 H 或 CH_3 ,

[0078] R^8 为(杂)烷基,包括烷基和芳基,优选为烷基,并且w为0、1、2或3;

[0079] 每个 R^9 独立地为H、具有1至14个碳原子的烷基,并且n为0或1。

[0080] 可聚合的离子液体的阴离子单体具有烯键式不饱和可聚合基团和酸基团。酸官能团可为酸本身,如羧酸,或一部分可为其共轭碱。在存在咪唑化合物的情况下,这些酸官能单体形成共轭碱。

[0081] 可用的酸官能单体包括(但不限于)选自烯键式不饱和羧酸、烯键式不饱和磺酸、烯键式不饱和膦酸、以及它们的混合物的那些。此类化合物的例子包括选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸、以及它们的混合物的一些。

[0082] 由于它们的可得性,酸官能单体一般选自烯键式不饱和羧酸,即(甲基)丙烯酸。当需要甚至更强的酸时,酸性单体包括烯键式不饱和磺酸和烯键式不饱和膦酸。取决于所需最终用途和最终组合物的物理特性,酸官能单体相对于咪唑基团的摩尔当量可以5摩尔当量或更多的量使用。在一些实施例中,酸基团与咪唑基团的摩尔比为大约等摩尔 $\pm 20\%$ 。

[0083] 优选的可聚合的离子液体表现出高的空气:氮气固化放热比率,如根据例子中所述的测试方法通过光量热系统所测量的。空气固化-氮气比率通常为至少0.70。在优选的实施例中,空气:氮气固化放热比率通常为至少0.80,并且优选为至少0.90。对于其中可聚合的离子液体的空气固化-氮气比率足够高的实施例,可聚合的离子液体可有利地在空气(即富氧环境)中基本上完全固化而不是需要在无氧的情况下固化。

[0084] 在一些实施例中,完全固化的(即,硬化的)可聚合的离子液体为 25°C 的固体。在其它实施例中,特别是其中使用了低 T_g 任选单体,完全固化的可聚合的离子液体在 25°C 下可为液体。在一些实施例中,硬化的组合物基本上不含未固化的可聚合的离子液体,即 $<10\%$ 可萃取的。当存在显著未固化的可聚合的离子液体时,其通常获得表现出“湿”外观的表面残留物。最小表面抑制不仅提供更完全的固化,而且使固化程度较低的氧抑制表面层的形成最小化。这提供了减少可提取物及还减少通过使用吸收性擦拭材料用或不用溶剂如乙醇移除未固化的“湿”单体层的需要的有益效果。固化程度可通过本领域已知的各种方法测定。一种常见方法是通过溶剂萃取来测定未固化材料的量。在优选的实施例中,未固化的可萃取的可聚合的离子液体的量按所述固化组合物的重量计小于 10% ,更优选小于 5% ,并且最优选小于 1% 。

[0085] 可聚合的离子液体还可包含其它常规的(例如(甲基)丙烯酸酯)烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物。所谓“任选的单体”是指不为可聚合的离子液体的烯键式不饱和单体,并且包括极性和非极性单体和低聚物,如本文更充分描述的。虽然常规的单体为可聚合的并且许多单体在 25°C 下为液体,但常规的单体通常为非离子的,没有阳离子和阴离子。

[0086] 常规的(甲基)丙烯酸酯单体通常具有不大于0.50、0.40、0.35、0.20或0.25或更低的空气:氮气固化放热比率。例如,已发现三甘醇二甲基丙烯酸酯(TEGMA)具有约0.36的空气:氮气固化放热比率;然而,已发现甲基丙烯酸羟乙酯(HEMA)具有小于0.25的空气:氮气固化放热比率。虽然常规的(甲基)丙烯酸酯单体并且尤其是甲基丙烯酸酯单体的光固化通常被空气中存在的氧所抑制,但是(例如多官能)可聚合的离子液体的包含可充分提高混合物的空气固化-氮气放热,使得混合物可有利地在空气中基本上完全固化。对

于其中组合物在空气中要固化且多官能可聚合的离子液体与“任选的”表现出较低的空气：氮气固化放热比率的可聚合（甲基）丙烯酸酯单体混合的实施例，本文所述的（例如多官能）可聚合的离子液体的空气至氧气固化放热比率为至少 0.85，优选为至少 0.90，并且更优选为至少 0.95。

[0087] 具有高的空气：氮气固化放热比率的可聚合的离子液体的总浓度通常为未填充组合物（除无机填料外的全部可聚合有机组合物）的至少 30 重量%，并且优选至少 40 重量%。在该实施例中，其它烯键式不饱和（例如（甲基）丙烯酸酯）单体、低聚物和聚合物）的总浓度通常为至少 10 重量%、20 重量%、30 重量%、40 重量%、50 重量% 或 65 重量%。

[0088] 在许多实施例中，优选最大化其它烯键式不饱和（例如（甲基）丙烯酸酯）单体、低聚物的浓度，前提条件是该混合物的空气至氧气固化比率为至少 0.75，并且优选为至少 0.80、0.85、0.90 或更大。

[0089] 可聚合的离子液体组合物还可包含作为“任选的”单体的（甲基）丙烯酸酯单体。用于制备酸官能（甲基）丙烯酸酯粘合剂共聚物的（甲基）丙烯酸酯单体为非叔醇的单体（甲基）丙烯酸酯，所述醇包含 1 至 14 个碳原子，并且优选包含平均 4 至 12 个碳原子。

[0090] 适用于（甲基）丙烯酸酯单体的单体的例子包括丙烯酸或甲基丙烯酸与非叔醇的酯，所述非叔醇例如乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇、2-甲基-1-丁醇、3-甲基-1-丁醇、1-己醇、2-己醇、2-甲基-1-戊醇、3-甲基-1-戊醇、2-乙基-1-丁醇、3,5,5-三甲基-1-己醇、3-庚醇、1-辛醇、2-辛醇、异辛醇、2-乙基-1-己醇、1-癸醇、2-丙基庚醇、1-十二烷醇、1-十三烷醇、1-十四烷醇、香茅醇、二氢香茅醇等等。在一些实施例中，优选的（甲基）丙烯酸酯单体是（甲基）丙烯酸与丁醇或异辛醇或它们的组合的酯，但是两种或更多种不同的（甲基）丙烯酸酯单体的组合也是合适的。在一些实施例中，优选的（甲基）丙烯酸酯单体是（甲基）丙烯酸与衍生自可再生来源的醇（如 2-辛醇、香茅醇、二氢香茅醇）的酯。

[0091] 在一些实施例中，期望（甲基）丙烯酸酯单体包括高 T_g 单体，所述单体具有至少 25°C，并且优选地至少 50°C 的 T_g 。合适的高 T_g 单体包括用于本发明中的适宜单体，其例子包括（但不限于）丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸异丙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸仲丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸硬脂酯、甲基丙烯酸苯酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸异冰片酯、甲基丙烯酸异冰片酯、甲基苯丙烯酸苄酯、丙烯酸 3,3,5-三甲基环己酯、丙烯酸环己酯、N-辛基丙烯酰胺、和甲基丙烯酸丙酯或组合。

[0092] 基于用于制备聚合物的 100 份总“任选的”单体含量计，（甲基）丙烯酸酯单体以 85 重量份至 99.5 重量份的量存在。优选地基于 100 份总单体含量计，（甲基）丙烯酸酯以单体 90 重量份至 95 重量份的量存在。在包含高 T_g 单体时，共聚物可包含 85 至 99.5 重量份（甲基）丙烯酸酯单体组分的最多至 30 重量份、优选最多至 20 重量份。

[0093] 可聚合的离子液体还可包含作为任选的“其它单体”的极性单体。用于制备共聚物的该极性单体在一定程度上既为油溶性的又为水溶性的，从而获得极性单体在乳液聚合作用中的水相和油相之间的分布。如本文所用，术语“极性单体”不包括酸官能单体。

[0094] 合适的极性单体的代表性例子包括但不限于（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯；N-乙烯基吡咯烷酮；N-乙烯基己内酰胺；丙烯酰胺；单-或二-N-烷基取代的丙烯酰胺；叔丁基丙

烯酰胺；二甲氨基乙基丙烯酰胺；N-辛基丙烯酰胺；聚（烷氧基烷基）（甲基）丙烯酸酯，包括（甲基）丙烯酸 2-（2-乙氧基乙氧基）乙酯、（甲基）丙烯酸 2-乙氧基乙酯、（甲基）丙烯酸 2-甲氧基乙氧基乙酯、甲基丙烯酸 2-甲氧基乙酯、聚乙二醇单（甲基）丙烯酸酯；烷基乙烯基醚，包括乙烯基甲基醚；以及它们的混合物。优选的极性单体包括选自（甲基）丙烯酸 2-羟乙酯和 N-乙烯基吡咯烷酮的那些。基于 100 重量份“任选的”单体计，极性单体可以 0 重量份至 10 重量份，优选 0.5 至 5 重量份的量存在。

[0095] 可聚合的离子液体还可包含作为任选“任选的”单体的乙烯基单体，并且包括乙烯基酯（例如乙酸乙烯酯和丙酸乙烯酯）、苯乙烯、取代的苯乙烯（例如 α -甲基苯乙烯）、乙烯基卤化物、以及它们的混合物。如本文所用，乙烯基单体不包括酸官能单体、丙烯酸酯单体和极性单体。基于 100 重量份“任选的”单体计，这样的乙烯基单体通常以 0 重量份至 5 重量份，优选地 1 重量份至 5 重量份被使用。

[0096] 可聚合的离子液体还可包含多官能聚（甲基）丙烯酰单体，该多官能聚（甲基）丙烯酰单体混入可聚合单体的共混物中作为“任选的”单体组分。多官能丙烯酸酯特别有用于乳液或 UV 聚合。可用的多官能（甲基）丙烯酸酯的例子包括（但不限于）二（甲基）丙烯酸酯、三（甲基）丙烯酸酯和四（甲基）丙烯酸酯，如 1,6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚（乙二醇）二（甲基）丙烯酸酯、聚丁二烯二（甲基）丙烯酸酯、聚氨酯二（甲基）丙烯酸酯和丙氧基化甘油三（甲基）丙烯酸酯、以及它们的混合物。多官能（甲基）丙烯酸酯的量和种类根据具体应用来定制。

[0097] 通常，基于粘合剂组合物的总干重计，多官能（甲基）丙烯酸酯以小于 5 份的量存在。更具体地讲，基于 100 份粘合剂组合物的“任选的”单体计，交联剂可以 0.01 至 50 份，优选地 0.05 至 20 份，最优选地 0.05 至 1 份的量存在。

[0098] 在此类实施例中，“任选的”单体组分可包含：

[0099] i. 85 重量份至 99.5 重量份的（甲基）丙烯酸酯单体；

[0100] ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体；

[0101] iii. 0 重量份至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体；

[0102] iv. 0 份至 5 份的乙烯基单体；和

[0103] v. 0 份至 50 份的多官能（甲基）丙烯酸酯；

[0104] 基于 100 重量份总“任选的”单体计。

[0105] （甲基）丙烯酸酯单体单元的一些部分可在制备共聚物之后进行水解。

[0106] 在一些实施例中，该组合物可包含填料。此类组合物基于组合物的总重量计可包含至少 40 重量%，更优选包含至少 45 重量%，并且最优选包含至少 50 重量%的填料。在一些实施例中，填料的总量为最多 90 重量%，优选最多 80 重量%，并且更优选最多 75 重量%的填料。

[0107] 在此类包含可测量的量的填料的组合物中，一种或多种可聚合的离子液体基于组合物的总重量计通常以至少 5 重量%，优选至少 10 重量%的总量存在。多官能可聚合的离子液体的浓度通常不大于约 60 重量%。在一些实施例中，多官能可聚合的离子液体的总量为最多 40 重量%，优选最多 30 重量%，更优选最多 25 重量%。

[0108] 填料可选自各种各样的材料（本领域已知的）中的一种或多种，并且包括有机填料和无机填料。无机填料粒子包括二氧化硅、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆、和美国

专利 No. 4, 503, 169 (Randklev) 中所描述的类型非玻璃态微粒。

[0109] 填料组分包括纳米尺寸的二氧化硅粒子、纳米尺寸的金属氧化物粒子、以及它们的组合。在美国专利 Nos. 7, 090, 721 (Craig 等人)、7, 090, 722 (Budd 等人)、7, 156, 911 (Kangas 等人) 和 7, 649, 029 (Kolb 等人) 中也描述了纳米填料。

[0110] 填料可在本质上为颗粒或纤维。颗粒填料通常可被限定为具有 20:1 或更小、更通常 10:1 或更小的长宽比或纵横比。纤维可被限定为具有大于 20:1 或更常见为大于 100:1 的纵横比。粒子的形状可为从球形至椭球形不等, 或者更为平坦, 例如薄片或盘。宏观特性可能高度取决于填料粒子的形状, 特别是形状的均匀性。

[0111] 在一些实施例中, 组合物优选包含平均原生粒度小于约 0.100 微米、更优选小于 0.075 微米的纳米级微粒填料(即包含纳米粒子的填料)。本文所用的术语“原生粒度”是指非缔合的单个粒子的粒度。平均原生粒度可通过切取硬化的组合物的薄样本, 然后使用放大倍数 300,000 的透射电子显微照片测量约 50-100 个粒子的粒径并计算平均值来测定。填料可以具有单峰或多峰(例如, 双峰)的粒度分布。纳米级颗粒材料通常具有至少约 2 纳米 (nm)、优选至少约 7nm 的平均原生粒度。优选地, 纳米级颗粒材料在尺寸上具有不大于约 50nm、更优选不大于约 20nm 的平均原生粒度。这种填料的平均表面积优选为至少约 20 平方米/克 (m^2/g); 更优选地, 为至少约 $50\text{m}^2/\text{g}$; 最优选地, 为至少约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0112] 在一些实施例中, 表面改性剂的组合可能是可用的, 其中这些试剂中的至少一种具有可与可硬化树脂共聚的官能团。可包含一般不与可硬化树脂反应的其他表面改性剂以提高分散性或流变性。这个类型的硅烷的例子包括(例如)芳基聚醚, 烷基、羟基烷基、羟基芳基或氨基烷基官能化硅烷。

[0113] 任选地, 组合物可包含溶剂(例如醇(如丙醇、乙醇)、酮(例如丙酮、甲基乙基酮)、酯(例如乙酸乙酯)、其他非水溶剂(例如二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基亚砷、1-甲基-2-吡咯烷酮))和水。

[0114] 如果需要, 组合物可包含添加剂, 例如指示剂、染料、颜料、抑制剂、促进剂、粘度调节剂、润湿剂、缓冲剂、自由基和阳离子稳定剂(例如 BHT)、以及对本领域技术人员而言显而易见的其他类似成分。

[0115] 包含离子可聚合液体和“任选的”单体的可聚合混合物可通过任何常规的自由基聚合方法进行聚合, 该方法包括溶液、辐射、膨胀、分散、乳状液和悬浮液聚合工艺。对于光学应用, 优选的是溶液聚合工艺、紫外聚合工艺和本体聚合工艺。所得(共)聚合物可为无规(共)聚合物或嵌段(共)聚合物。

[0116] 用于制备本发明所使用的(甲基)丙烯酸酯粘合剂共聚物的引发剂是在暴露于热时, 生成自由基来引发单体混合物的(共)聚合反应的引发剂。对于通过乳液聚合作用来制备(甲基)丙烯酸酯聚合物而言, 水溶性引发剂是优选的。合适的水溶性引发剂包括(但并不限于)选自以下物质的那些: 过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、以及它们的混合物; 氧化-还原引发剂, 例如上述过硫酸盐与还原剂(如选自焦亚硫酸钠和亚硫酸氢钠的那些还原剂)的反应产物; 和 4, 4'-偶氮二(4-氰基戊酸)及其可溶盐(例如钠盐、钾盐)。优选的水溶性引发剂为过硫酸钾。合适的油溶性引发剂包括(但不限于)选自偶氮化合物(如 VAZO™64 (2, 2'-偶氮二(异丁腈)) 和 VAZO™52 (2, 2'-偶氮二(2, 4-二甲基戊腈))), 两者均可得自杜邦公司 (E. I. du Pont de Nemours Co.)、过氧化物(如过氧化苯甲酰和过氧化月桂酰)

和它们的混合物的那些。优选的油溶性热引发剂是(2, 2'-偶氮二(异丁腈))。当使用引发剂时,基于压敏粘合剂中 100 重量份的单体组分计,该引发剂可占约 0.05 至约 1 重量份,优选占约 0.1 至约 0.5 重量份。

[0117] 或者,混合物可通过多种技术进行聚合,该技术包括(但不限于)溶剂聚合、分散聚合和无溶剂本体聚合的常规技术。单体混合物可包含聚合引发剂,特别是热引发剂或光引发剂,以一定类型和量能有效地使共聚单体聚合,如此前所述。

[0118] 典型的溶液聚合法通过以下步骤进行:向反应容器中加入单体、合适的溶剂和可选的链转移剂,加入自由基引发剂,用氮吹扫,并且使反应容器保持在高温,通常在约 40 至 100℃ 范围内,直到反应完成,根据批量大小和温度,这通常需约 1 小时至 20 小时。溶剂的例子为甲醇、四氢呋喃、乙醇、异丙醇、丙酮、甲基乙基酮、乙酸甲酯、乙酸乙酯、甲苯、二甲苯和乙二醇烷基醚。这些溶剂可单独使用或用作它们的混合物。

[0119] 在典型的光聚合方法中,可在存在光聚合引发剂(即,光引发剂)的情况下用紫外(UV)线照射单体混合物。优选的光引发剂为可以商品名 IRGACURE™ 和 DAROCUR™ 得自纽约州塔里敦的汽巴特殊化学品公司(Ciba Speciality Chemical Corp., Tarrytown, NY)的那些,并包括 1-羟基环己基苯甲酮(IRGACURE™ 184)、2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯乙-1-酮(IRGACURE™ 651)、双(2, 4, 6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE™ 819)、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮(IRGACURE™ 2959)、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)丁酮(IRGACURE™ 369)、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮(IRGACURE™ 907),和 2-羟基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮(DAROCUR™ 1173)。特别优选的光引发剂为 IRGACURE™ 819、651、184 和 2959。

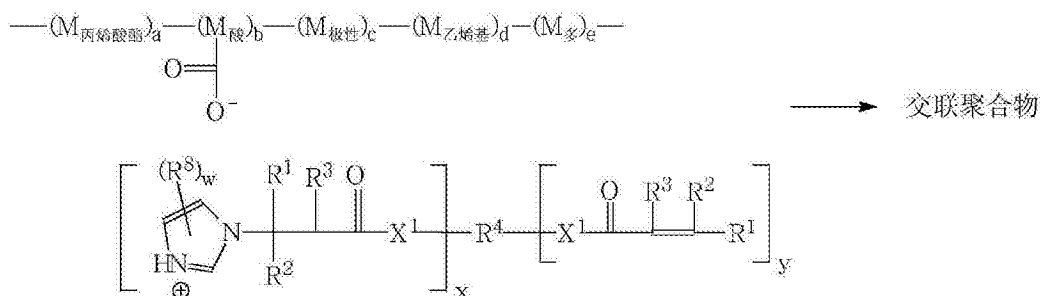
[0120] 也可利用无溶剂聚合方法来制备聚合物,所述无溶剂聚合方法包括例如描述于美国专利 No. 4, 619, 979 和 4, 843, 134 (Kotnour 等人)中的连续自由基聚合方法;描述于美国专利 No. 5, 637, 646 (Ellis) 中的使用间歇式反应器的基本绝热的聚合方法;和描述于美国专利 No. 5, 804, 610 (Hamer 等人)中的对于聚合经封装的预粘合剂组合物所述的方法。

[0121] 作为将可聚合的离子液体添加至“任选的”单体并且然后聚合的备选,式 I 或 II 的咪唑化合物可被添加至独立地制备的现有酸官能共聚物,该酸官能共聚物包含上文所述的酸官能和“任选的”单体。据信,咪唑化合物的氨基(式 I 和 II)与酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物的侧链酸官能团相互作用以形成离子键合,即咪唑基。在其中咪唑化合物具有两个或更多个咪唑基团的实施例中,聚合物混合物通过形成多个离子键可在聚合物链之间交联。在包含式 II 的化合物、具有(甲基)丙烯酸酯基的组合物中,还可通过自由基聚合来交联聚合物。

[0122] 可共聚的混合物还可任选地包含链转移剂以控制所得聚合物的分子量。可用的链转移剂的例子包括(但不限于)选自四溴化碳、醇、硫醇、以及它们的混合物的那些。当存在链转移剂时,优选的链转移剂为巯基乙酸异辛酯和四溴化碳。如果使用链转移剂,则可聚合混合物以 100 重量份总单体混合物计还可包含最多至约 0.5 重量份的链转移剂,通常约 0.01 重量份至约 0.5 重量份,优选约 0.05 重量份至约 0.2 重量份。

[0123] 在其中咪唑化合物还包含(甲基)丙烯酸酯可聚合侧基的实施例中,如式 II 中,该(甲基)丙烯酸酯侧基可随后进行自由基聚合以交联共聚物。

[0124]



[0125] 其中

[0126] $M_{\text{丙烯酸酯}}$ 表示具有“a”个聚合的单体单元的衍生自非叔醇的（甲基）丙烯酸酯的聚合的（甲基）丙烯酸酯单体单元，

[0127] $M_{\text{酸}}$ 表示具有“b”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的单体单元,示出为共轭碱,但也可存在酸;

[0128] $M_{\text{极性}}$ 表示具有“c”个聚合的单体单元的聚合的极性单体单元,

[0129] $M_{\text{乙烯基}}$ 表示具有“d”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的乙烯基单体单元, 并且

[0130] $M_{\text{多}}$ 表示具有“e”个聚合的单体单元的聚合的多官能（甲基）丙烯酸酯单体单元，并且

[0131] 其中 a 和 b 为至少 1, 并且 c、d 和 e 可为零或非零, 并且

[0132] R^1 为 H 或 C_1 - C_{25} 烷基,

[0133] R^2 为H或 $-CO-X^1-R^5$,其中 R^5 为H或 C_1-C_{25} 烷基,并且 X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$,其中 R^6 为H或 C_1-C_6 烷基;并且

[0134] R^3 为H或 CH_3 ,

[0135] R^4 为(杂)烷基连接基团,(该连接基团还可包含多个链(链中)官能团的一个,包括酯、酰胺、氨基甲酸酯和其它官能团),并且优选为烷基(包括亚烷基、亚环烷基或它们的组合),任选被一个或多个羟基取代;

[0136] R⁸为(杂)烷基(包括烷基和芳基,优选为烷基),并且w为0、1、2或3;

[0137] X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基;

[0138] x 为 1 至 6, 优选为 1 至 4:

[0139] y 为 0 至 5, 优选为 0 至 2。

[0140] 应当理解,下标 a 至 e 的值对应于可聚合组合物中“任选的”单体的量,即 85 重量份至 99.5 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;以及 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能单体。其他单体可以此前述的量存在。

[0141] 可聚合的离子液体与“其它单体”(例如(甲基)丙烯酸酯)烯键式不饱和单体结合的可固化共混物可用于多种其它用途,特别是(例如,图片)可固化涂层。涂布制品可通过向基材施用本文中所述的组合物并固化所述组合物制备。

[0142] 可固化组合物可被施用于多种基材。合适的基材材料包括：无机基材如玻璃或陶瓷；天然和合成的有机基材如纸、木材；以及热固性或热塑性聚合物如聚碳酸酯、聚（甲基）丙烯酸酯（例如聚甲基丙烯酸甲酯或“PMMA”）、聚烯烃（例如聚丙烯或“PP”）、聚氨酯、聚酯（例如聚对苯二甲酸乙二醇酯或“PET”）、聚酰胺、聚酰亚胺、酚醛树脂、二乙酸纤维素、三乙酸纤维素、聚苯乙烯、苯乙烯-丙烯腈共聚物、环氧化物等。基材厚度通常还将取决于预期

用途。对于多数应用而言,优选基底厚度小于约 0.5 毫米,并且更优选约 0.02 毫米至约 0.2 毫米。可对基材进行处理,例如化学处理、电晕处理(例如空气或氮气电晕)、等离子体处理、火焰处理或光化辐射处理,以改善基材与可固化涂层组合物之间的粘合力。如果需要,可向基材施加任选的粘结层或(例如基于可聚合的离子液体的)底漆以增加层间粘合力。

[0143] 可固化的涂层组合物可用多种常规涂布方法施用。合适的涂布方法包括例如旋涂、刮涂、模具涂布、线缆涂布、溢流涂布、填塞、喷射、辊涂、浸渍、刷涂、泡沫施加等。涂层通常使用鼓风烘箱干燥。经干燥的涂层利用能源至少部分地并通常完全固化。

[0144] 本公开的可聚合的离子液体组合物提供了一种预粘合剂、可固化浆料共聚物组合物(包含式 I 或 II 的咪唑化合物和可聚合阴离子单体),当聚合时其提供了一种压敏粘合剂组合物。粘合剂可包含最多至 100 重量 % 的聚合离子液体组合物。预粘合剂组合物还可包含先前所述的“任选的”单体。

[0145] 或者,本发明提供了一种粘合剂组合物,其包含式 I 和 II 的咪唑化合物和酸官能(甲基)丙烯酸酯溶质共聚物。在一些实施例中,组合物通过酸碱相互作用在共聚物的酸基团和咪唑化合物的氮原子之间进行交联。

[0146] 在本专利申请中,“预粘合剂”是指包含酸官能(甲基)丙烯酸酯溶质共聚物和氨基烷基(甲基)丙烯酰溶剂单体的浆料组合物,所述浆料组合物可被交联以形成压敏粘合剂。“浆料聚合物”指溶质聚合物在一种或多种溶剂单体中的溶液,该溶液在 22℃ 下具有 500 厘泊至 10,000 厘泊的粘度。

[0147] 本公开的压敏粘合剂,即交联的组合物能提供所需的粘着力、剥离粘附力与剪切保持力的平衡,并且还符合 Dahlquist 标准;即,频率为 1Hz 时,粘合剂在涂敷温度(通常室温)下的模量小于 3×10^6 达因/厘米。

[0148] 可聚合的离子液体组合物提供了可固化牙科用组合物。如本领域中所知,可固化牙科用组合物可用于处理口腔表面诸如牙齿。在一些实施例中,该组合物通过在施用牙科用组合物之后固化而进行硬化。例如,当将可固化牙科用组合物用作修复剂诸如牙齿填充物时,该方法一般包括将可固化组合物施加到口腔表面(例如,龋齿);以及固化该组合物。牙科用粘合剂也通过在将牙科用组合物施加到牙齿之后固化而进行硬化。处理口腔表面的方法可包括提供牙科用制品并将牙科用制品粘附到口腔(例如牙齿)表面。牙科用制品可包括固化组合物,该固化组合物包含如本文所述的可聚合的离子液体。或者,牙科用制品可为常规的牙科用制品(无可聚合的离子液体),其粘附有常规的引物(无可聚合的离子液体)和包含可聚合的离子液体的粘合剂;引物,其包含可聚合的离子液体和常规的粘合剂(无可聚合的离子液体);或引物和粘合剂两者,各自包含可聚合的离子液体。

[0149] 在其它实施例中,组合物在施用之前可硬化(例如,聚合)成牙科用制品。例如,可由本文所述的可硬化牙科用组合物预成形牙科用制品如牙冠。牙科用复合材料(例如,牙冠)制品可通过浇注与模具接触的可固化组合物并固化该组合物由本文所述的可固化组合物制成。或者,牙科用复合材料(例如,牙冠)制品可通过首先固化形成粗坯料(mill blank)的组合物和然后以机械方式将该组合物铣削成所需的制品而制成。

[0150] 处理牙齿表面的另一种方法包括提供本文所述的牙科用组合物,其中所述组合物的形式为具有第一半成品形状的(部分硬化的)可硬化的、自支承的、有延展性的结构;将可硬化牙科用组合物放置在受试者嘴中的牙齿表面上;定制该可硬化牙科用组合物的形状;

以及硬化该可硬化牙科用组合物。定制可在患者的口腔中进行或者在患者口腔外面的模型上进行,例如在美国专利 No. 7, 674, 850 (Karim 等人) 中所述;该专利以引用的方式并入本文。

[0151] 可聚合的离子液体组合物还可用于防静电涂层的制备。一些优点包括,本文所公开的防静电涂层(1)良好地粘附到多种光学膜;(2)将良好的防静电特性赋予所得的光学装置;(3)可为耐用的以在使用该光学装置时经受处理和操纵,例如,制造显示器装置;和(4)为透光的并且无色的,从而使得当它们按原样或已赋予其它介质(以提供色彩选择、雾度,或其它所需的效果)使用时,它们非常适于各种光管理目的。可用的防静电涂层具有 $<5 \times 10^{13}$ 欧姆/平方的传导性。式1的单咪唑化合物最佳用于制备防静电涂层。

[0152] 一般来讲,含有大量溶剂、单体和反应性稀释剂的可固化体系在从未固化状态转化为固化状态引起体积的净收缩时,可引起密度的显著增加。众所周知,收缩可能对精确成型操作(例如,牙科应用中所需的成型操作)造成不仅可预测的配准问题。收缩还可能造成此类制品中的残余应力,其随后可导致应力断裂。

[0153] 在一些实施例中,本公开的组合物使收缩和应力断裂最小化。本发明的低收缩组合物特别可用于成型应用或任何需要准确成型和/或配准的应用中。在一些实施例中,本发明提供了表现出小于10%收缩,并且优选地小于8%的组合物。该组合物为低粘度并且适用于成型工艺,包括精确成型工艺。

[0154] 材料

[0155] 除非另外指明,否则所用试剂获自威斯康星州密尔沃基的西格玛-奥尔德利奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。

[0156] 测试方法

[0157] 测试方法 1A:均聚物膜的动态扫描热量分析

[0158] 每个单体与0.1重量%的光引发剂I-819™(汽巴)混合。大约10mg的每个样品放置于开放密封铝DSC平底锅(TA器械T091209)的底部。然后将平底锅放置于带有玻璃封盖和口的封闭室中以允许该室用氮吹扫10分钟。吹扫之后,该室直接地放置在紫外灯(365nm, ~5mW/cm²)下10分钟以将每个样品在它们各自的DSC平底锅中完全固化。将聚合的样品与相对柱子上的空白参照平底锅一起单独地放置于标准差示扫描量热仪(DSC, TA器械)中样品柱子中的一个柱子上。将温度升高至55℃,保持10分钟,并然后以3℃/min在-95℃和55℃之间循环两次。在热流相对于温度的扫描图中将转变确定为它们的各自峰值,诸如结晶温度(Tc)和玻璃化转变温度(Tg)。通常,结晶转变和熔融转变在样品被冷却和加热时显示为正热流峰和负热流峰,且潜热分别被放出或吸收。反之,玻璃化转变一般通过如下表示:当加热时由于转变之后样品热容的变化而导致的曲线斜率的改变。在与热流曲线中的这种变化相关的曲线的拐点处记录玻璃化转变温度。

[0159] 测试方法 1B:聚合物样品的动态机械分析

[0160] 高Tg材料的玻璃化转变温度(Tg)使用Q800系列动态机械分析仪(DMA,特拉华州纽卡斯尔(New Castle, Delaware)的TA器械)进行分析。使用低速金刚石锯从每个固化的正方形样品斑块切削25.4mm×4mm×0.5mm的带状物。然后将样品放置在DMA器械的薄膜张力夹中,并且随着温度从25℃梯度升高至200℃,以1Hz的恒定频率,0.1微米的位移摆动。根据这些测试中所产生的损耗角正切值(tan delta)对温度的图中的峰值,确定了每

种材料的玻璃化转变温度。

[0161] 测试方法 2 :均聚物膜的动态机械分析

[0162] 使用 AR2000 平行板流变仪 (TA 器械) 完成测试方法 1 所生成的均聚物的每一个的动态机械分析 (DMA) 以表征每个样品随温度变化的热机械性能。样品通过这样的步骤得到 :取 2g 每个样品单体与 0.1 重量 % 光引发剂 (I-819™) 进行预混合, 并且将该溶液转移至包含防粘衬垫和玻璃板之间的 2mm 厚的有机硅垫片腔体的加紧模具。将所述模具置于竖直位置, 使得所述模具的仅一边接触空气, 然后使用紫外线辐照 (365nm, ~5mW/cm²) 在每个玻璃面侧面上固化 10 分钟。在固化之后, 移出玻璃板和有机硅垫片以在剥离衬垫之间留下均聚物膜。

[0163] 对于每个样品, 大约 0.5g 的材料保持居中于流变仪的 8mm 直径平行板之间, 并且压缩直至该样品的边缘与顶板和底板的边缘一致。关闭围绕平行板和流变仪的轴的炉门, 将温度升高至 135℃ 并保持 5 分钟。然后, 温度从 135℃ 梯度下降至 -80℃ (3℃ /min), 同时该平行板以 1Hz 的频率和 0.4% 的恒定应变百分比 (%) 振荡。对于温度扫描, 记录储能模量 (G') 随温度的变化。

[0164] 测试方法 3A :空气 : 氮气固化放热比率的测定 (UV 聚合反应)

[0165] 每个单体与 0.1 重量 % 光引发剂 I-819 (德国巴斯夫 (BASF, Germany)) 进行混合。将大约 15mg 的每个样品放置于开放密封铝 DSC 平底锅 (TA 器械 T091209) 中。然后将平底锅放置于差示光照量热仪 (DSC 2920, TA 器械) 的一个柱子上, 同时将空 DSC 平底锅放置于参照柱子上。将掩模放置于 DSC 柱子上以使得来自架空紫外灯的辐射将直接地仅接触单独的 DSC 平底锅。然后将石英玻璃面板放置于该掩模上以包封该室, 该室随后用氮气或氧气以 1000cm³/min 的速率进行吹扫。将该室门关闭并且允许吹扫 10 分钟。然后将紫外灯 (14mW/cm²) 打开恰好 10 分钟。

[0166] 每个样品光聚合的热流曲线在首先减去由紫外灯基线所生成的热之后进行合并以得出每个样品所释放的总热。所释放的总热然后通过除以初始放置于 DSC 平底锅中单体的重量进行归一化。然后计算空气相对于氮气的每个单体样品的每单位克所释放的聚合反应热的比率。

[0167] 测试方法 3B :空气 : 氮气固化放热比率的测定 (Vible 光聚合反应)

[0168] 光 DSC 为具有 DSC 模块 2920 的 TA 仪器 (特拉华州纽卡斯尔)。光源为汞 / 氙灯, 带 Oriel PN 59480425nm 长通滤光片。用装配了 XRL, 340A 型检测器的国际照明 (International Light) 测光计 IL 1400 型测得的光强度为 3mW/cm²。可光固化的样品含 0.5% 的樟脑醌、1.0% 的 4-(N, N- 二甲基氨基) 苯甲酸乙酯和 1.0% 的二苯基碘鎓六氟磷酸盐作为光引发剂组合。使用 10mg 固化样品作为参照。

[0169] 准确称取约 10mg 样品用于测试, 使用 Hermetic Pan (铝样品盘) 作为样品托架。样品在 37℃ 下进行平衡 5 分钟, 然后打开光孔以照射样品。在照射过程中, 使样品温度保持在 37℃。总照射时间为 30 分钟。30 分钟后, 关闭孔, 并且将样品在 37℃ 下再保持 5 分钟。收集每单位重量的热输出数据 (mW/g)。数据使用 TA 热溶液通用分析 (ThermalSolutions Universal Analysis) 软件分析。

[0170] 单体在氮气条件下分析一次, 然后相同的样品在空气条件下进行分析。DSC 记录了暴露过程中样品固化的热生成量, 并对曲线下的区域积分得到以焦耳 / 克为单位的总能

量。用样品在空气中固化时所生成的热除以样品在氮气中固化时所生成的热,得到固化比率。较高的比率表示较低的氧抑制。

[0171] 测试方法 4 :剥离粘合强度

[0172] 剥离粘合力是从测试面板上移除带涂层的柔韧片材料所需的力,以特定角度和去除速率测量。在本发明的实例中,力以牛顿 / 经涂布的片材的宽度 (牛顿 /dm) 表示。对于每个测试,切削大约 10-12cm 长的 12.7mm 宽的粘合剂涂布的片状材料,从所述经涂布的粘合剂剥离剥离层。然后将所述粘合剂带施用至不锈钢测试面板的清洁面上。使用重橡胶辊来施用所述带。经涂布的带的自由端回折,使得移除角度为 180 度。将所述自由端附接至粘附力试验机刻度 (scale) 的水平臂。然后将不锈钢板固定至仪器的平台,所述平台被机械化以受控的速率 (30.5cm/min) 从所述刻度移开。在将粘合剂施用至基材之后立刻开始剥离测试,而不允许构建粘合力的诱导时间。在测试过程中,以盎司计的刻度读数读取为在剥离过程中峰值力和最小力的平均值。每个样品进行三次剥离测试,并进行平均以得到剥离粘合力值。使用不锈钢清洁玻璃的测试面板上的上述工序还测量每个样品的剥离力。

[0173] 测试方法 5A :粘合剂剪切强度

[0174] 粘合剂材料的剪切强度直接涉及该样品的内部强度或内聚性,并且通常通过从该样品已固定其上的标准平坦表面拉引粘合剂带状物所需要的力的量进行量化。特别地,测量就在平行于测试面板的恒定载荷或静载荷的应力下,从不锈钢测试面板拉引定义面积的粘合剂涂布的背衬材料所需的时间而言的剪切强度。

[0175] 使用具有大约 0.05mm 厚的粘合剂涂层的粘合剂涂布的 PET 材料进行剪切测试。将经切削的粘合剂带施用至清洁的不锈钢面板,使得每个带的 12.7mm×12.7mm 的部分密切接触所述面板,且每个带的一个端部为自由的。将具有粘合剂带的面板保持在支架中,使得所述面板与伸展的自由端形成 180 度角,所述伸展的自由端随后通过施加一千克的悬挂砝码而被拉张。将每个条带实例从该测试面板分离所消耗的时间记录为以分钟计的剪切强度。每个样品粘合剂进行两次剪切测试,并将剪切强度进行平均。

[0176] 测试方法 5B :粘合剂剪切强度

[0177] 该剪切测试与测试方法 5A 相同,不同的是切削的粘合剂带为 25.4mm 乘 25.4mm 的尺度。

[0178] 测试方法 6 :聚合物膜的抗静电性能

[0179] 使用如下方法确定平均静电衰减。将测试材料的片材切割成 12cm×15cm 的样品,并在约 50% 的相对湿度 (RH) 下调节至少 12 小时。材料在 22-25℃ 范围的温度下进行测试。使用 ETS 406D 型静电衰减试验装置 (Electro-Tech Systems, Inc., Glenside, Pa. 制造), 按照 MIL-STD 3010 方法 4046 (之前称为联邦测试方法标准 10113, 方法 4046, “材料的抗静电特性 (Antistatic Properties of Materials)”) 测量静电荷耗散时间。该设备通过使用高电压 (5000 伏) 在平坦测试材料表面上感应初始静电荷 (平均感应静电荷), 场强计允许观察表面电压由 5000 伏 (或任何感应静电荷) 至初始感应电荷的 10% 的衰减时间。这是静电荷耗散时间。静电荷耗散时间越短,测试材料的防静电性质越好。本发明中所有记录的静电荷耗散时间值均为经历至少 3 次独立的测定所得的平均值 (平均静电衰减速率)。记录为 >60 秒的值表示测试样品具有不能通过表面感应去除的初始静电荷,且该测试样品是不防静电的。当测试样品不接受约 3000 伏或更高的电荷时,则不认为该样品已被充分充电而

为防静电的。

[0180] 测试方法 7: 拉伸机械性能分析

[0181] 使用 Sintech 载荷框架测试狗骨形样品的拉伸特性, 该 Sintech 载荷框架在自绷紧夹具之间 63.5mm 的间隙和 25.4mm/min 的测试速度以延长和断裂每个样品。每个样品准备 4 份复制品并且确定平均值。通过夹具之间间距的伸长的长度变化除以该夹具分离间距的初始长度而确定伸长度。将峰值载荷记录为施用至该狗骨形从而导致材料失效的最高拉伸力。最终, 杨氏模量被确定为应力对截取小 (0-2%) 应变值的应变曲线的比降。

[0182] 测试方法 8: 体积收缩率的测定

[0183] 可固化组合物和固化材料的密度使用 AccuPyc II 1340 比重瓶 (乔治亚州诺克斯的麦克仪器 (Micromeritics, Norcross, GA)) 进行测量。每个样品进行十次测量, 并且确定平均密度。可固化组合物的体积收缩率根据固化之后的密度编号进行计算。

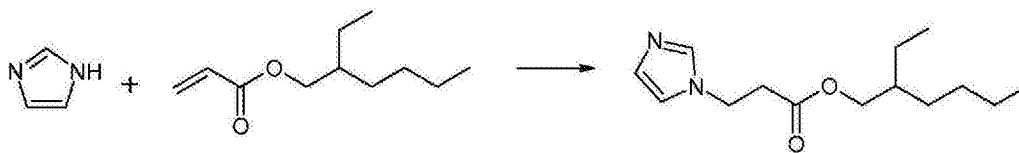
[0184] 体积收缩率 (%) = $100 \times (\text{固化材料的密度} - \text{固化之前可固化材料的密度}) / \text{固化之前可固化材料的密度}$ 。

[0185] 预备实例 1-22: 咪唑迈克尔加合物

[0186] 预备实例 1

[0187] 下述工序用于丙烯酸 2-乙基己酯 (3-咪唑-1-基-丙酸 2-乙基己酯) 的咪唑迈克尔加合物的制备:

[0188]

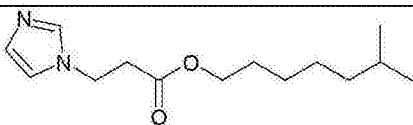
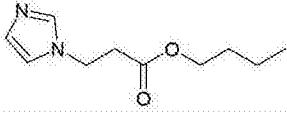
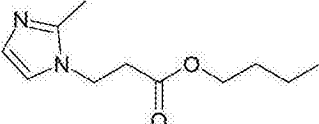


[0189] 将 8 盎司 (236mL) 玻璃广口瓶装上丙烯酸 2-乙基己酯 (2-EHA, 92.2g, 0.50 摩尔, 奥尔德利奇 (Aldrich)) 和咪唑 (34.0g, 0.50 摩尔, 阿法埃莎 (Alfa Aesar))。该广口瓶以热风枪进行简单地加热, 直至该咪唑溶解, 然后该广口瓶在 70°C 烘箱中放置 18 小时。等分试样的反应产物的核磁共振 (NMR) 分析表明, 无残余起始丙烯酸酯存在, 以及该反应是完整的。反应产物为淡黄色、低粘度油。核磁共振分析确认该产物的结构。

[0190] 表 1 示出的咪唑迈克尔加合物通过相同的通用工序进行制备。在预备实例 16 和 17 中, 该产物的结构为根据所用咪唑的摩尔当量的代表性平均结构。

[0191] 表 1:

[0192]

预备实例	起始丙烯酸酯	咪唑迈克尔加合物
2	丙烯酸异辛酯 (IOA, 3M 公司)	
3a	丙烯酸丁酯	
3b	丙烯酸丁酯	

[0193]

3c*	丙烯酸丁酯	
4	丙烯酸甲酯	
5	丙烯酸异冰片酯	
6	丙烯酸 2-羟乙酯	
7	丙烯酸 4-羟丁酯	
8	丙烯酸十四烷酯 (康内得肯州斯特拉特福德的 Hampford 研究所 (Hampford Research. Stratford, CT))	
9	3-(丙烯酰氧基)-2-甲基丙烯酸羟内酯	
10	(2-丙烯酰氧基)乙基; 甲基丙烯酸酯**	
11a	三环[5.2.1.0.2,6] 癸烷二甲醇二丙烯酸酯	
11b	三环[5.2.1.0.2,6] 癸烷二甲醇二丙烯酸酯	
11c	三环[5.2.1.0.2,6] 癸烷二甲醇二丙烯酸酯	

[0194]

12	聚丁二烯二丙烯酸酯 (沙多玛 CN-307 (Sartomer CN-307), mw ~2,700)	
13	1,6-己二醇二丙烯酸酯	
14	乙氧基化双酚 A 丙烯酸酯(沙多 玛 SR601)	
15	丁二醇二丙烯酸酯(沙多玛 SR213)	
16	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	
17	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	
18	三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	
19	异亚丙基丙酮	
20	丙烯酰胺	
21	N, N-二甲基丙烯酰胺	

[0195]

22	马来酸二丁酯	
23	丙烯腈	
24***	甲基丙烯酸丁酯	
25	乙烯基二甲基吡内酯(3M 公司)	
26	四(乙烯乙二醇)二丙烯酸酯	

[0196] * 产物为 3-(4-甲基-咪唑-1-基)丙酸丁基酯和 3-(5-甲基-咪唑-1-基)丙酸丁基酯的混合物

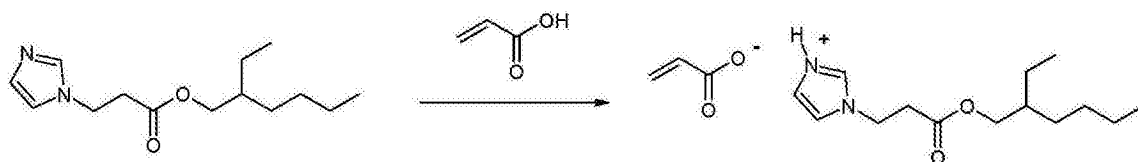
[0197] ** 根据 Klee, J. E., Neidhart, F., Flammersheim, H. J. 和 Mulhaupt, R., Macromol. Chem. Phys. 200, 517 - 523 (1999) 制备。

[0198] *** 咪唑和甲基丙烯酸丁酯在 100℃ 下净反应 5 天

[0199] 实例 1-26 : 可聚合的离子液体 (PIL)

[0200] 咪唑-丙烯酸酯迈克尔加合物的可聚合的离子液体单体通过下述方式进行制备：将等摩尔量的可聚合酸官能单体（丙烯酸 (AA)、甲基丙烯酸 (MA)、甲基丙烯酰氧癸基磷酸酯 (MDP, 根据 US 7, 452, 924 进行制备)、甲基丙烯酸氧乙基邻苯二甲酸酯 (MP)、甲基丙烯酸氧乙基琥珀酸酯 (MS)、丙烯酰胺丙烷磺酸 (AMPS)、2-磺乙基丙烯酸甲酯 (SEM, 宾夕法尼亚州沃灵顿的 Polysciences 公司 (Polysciences, Inc., Warrington, PA))) 加成至适当咪唑-丙烯酸酯迈克尔加合物预备实例。

[0201]



[0202] 向装有 3-咪唑-1-基-丙酸 2-乙基己酯 (126.2g, 0.50 摩尔, 预备实例 1) 的 8 盎司 (236mL) 玻璃广口瓶中加入丙烯酸 (36.0g, 0.50 摩尔), 并且将该广口瓶放置于炼胶机上 3 小时进行混合。该产物为澄清液体。

[0203] 表 2 根据测试方法 1A、2、3A 和 3B 列出了制备的单体和它们的聚合物特性。C1-4 为单体丙烯酸异辛酯 (IOA)、2-乙基己基丙烯酸酯 (2-EHA)、丙烯酸丁酯 (BA) 和三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA) 的比较例。

[0204] 表 2 : 丙烯酸酯和咪唑丙烯酸酯单体和聚合物的特性

[0205]

实例	预备实例	使用的酸	聚合物 T _c (°C)	聚合物 T _g (°C)	在 25°C (MPa)	的聚合物储能模 量固化放热比率 测试方法 3A	固化放热比 率测试方法 3B
C1	-	-		-68	19,480	0.78	
C2	-	-		-69	18,820	0.74	
C3				-49	54,780		
C4	-	-				0.98	
1	1	AA		-37	6,910	0.99	
2	2	AA		-36	34,770	0.99	
3a	3a	AA		-36	6,760		
3b	3b	AA					
3c	3c	AA					
4	4	AA		-14		0.97	
5	5	AA		3		1.04	
6	6	AA		-27		0.94	
7	7	AA		-32		1.00	
8	8	AA	14			0.96	
9	9	AA					
10	10	AA					

[0206]

10b	10	MA					0.87
10c	10	MDP					
10d	10	Mp					
10e	10	MS					
10f	10	AMPS					
10g	10	SEM					0.92
11a	11a	AA					
11b	11b	AA					
11c	11c	AA					
12	12	AA					
13a	13	AA					
13b	13	MA					0.82
13c	13	MS					0.89
14	14	MA					0.84
15	15	MA					0.86
16*	16	AA		30		0.99	
17*	17	AA		28		0.96	
18a*	18	AA		3		1.04	
18b	18	MA					0.96
19	19	AA					
20	20	AA					
21	21	AA					
22	22	AA					
23	23	AA					
24	24	AA					
25	25	AA					
26	26	AA					

[0207] * 将 PIL 单体与 20 重量 % 丙烯酸 2- 乙氧基乙酯混合以在光聚合和分析之前降低单体混合物的粘度。

[0208] 实例 27-30, 粘合剂配制的膜的剥离粘合剂特性

[0209] 基于丙烯酸酯的对比制剂 (C5-C8) 使用下述工序进行各自混合。28.5g 的单体、0.02g 的 Irgacure™819 (巴斯夫), 和 1.5g 的丙烯酸在透明的玻璃小瓶中完全混合。然后将该玻璃小瓶用氮气吹扫 5 分钟以移除溶解氧, 并且然后放置于紫外灯 (365nm, ~5mW/cm²) 的前面直至实现室温下约 3000cP 的可涂覆型粘度和大约 10% 的丙烯酸转化率。

[0210] 然后每个“增稠的”样品用增粘剂 Foral™85E (田纳西州金斯波特的伊士曼化工公司 (Eastman Chemical Co., Kingsport, TN)) 以 0 或 20pph (相对于树脂每百份的份数) 进行配制。额外的 Irgacure-651 (BASF), 和光交联剂 XL-330 (2, 4, -双(三氯甲基)-6-(4-甲氧基苯基)-三嗪, 3M 公司) 分别以 0.09pph 和 0.08pph 进行添加。例如, 将 5g 的“增稠的”单体与 1g 的 Foral™ 85E 增粘剂 (20pph)、0.0045g (0.09pph) 的 Irgacure™651、和 0.004g (0.08pph) 的 XL-330™一起加入琥珀色小瓶。然后在黑暗中旋转所述棕色瓶直至固体成分完全溶解。将上述粘合剂配方以 0.05mm 的涂层厚度涂布至涂底漆的 PET 膜上, 并用经有机硅处理的剥离衬垫覆盖。然后使用大约 600mJ/cm² 的紫外线辐照固化该构造。

[0211] 基于 PIL 的制剂使用下述实例工序生成。将 10g 的预备实例 2、3.5g 的丙烯酸、0.018g 的 Irgacure™651、0.016g 的光交联剂 XL-330™, 和任选 2.7g (20pph) Foral™85E 增粘剂进行充分混合。每种基于 PIL 的制剂通常具有足够高的粘度, 使得不需要上文所述的分开的“增稠”步骤。将制剂在琥珀色广口瓶中进行混合直至完全溶解, 然后以 0.05mm 的涂层厚度涂覆至底漆 PET 膜上, 并且覆盖有有机硅处理的防粘衬垫。然后使用大约 600mJ/cm² 的紫外线辐照固化该粘合剂。

[0212] 在测试方法 4 和 5A 列出的工序之后, 该膜的粘附力性能通过在多基材上执行剥离和剪切测试进行测试。每个 PSA 样品的失效 (F) 被归类为粘合剂失效 (af)、内聚失效 (cs) 或部分内聚失效 (pcs)。

[0213] 表 3:对比物和 PIL 制剂的粘合剂特性

实例	单体实例	Foral 85E 增粘剂(pph)	180 不锈钢上的剥 离(N/dm)	180 玻璃上的剥离 (N/dm)	不锈钢上的剪 切(min)
C5	IOA	0	29 af	24 af	450
C6	IOA	20	116 cs	110 cs	NT
C7	2-EHA	0	28 af	27 af	NT
[0214] C8	2-EHA	20	132 cs	136 cs	NT
27	2	0	22 af	7 af	0
28	2	20	66 cs	66 cs	NT
29	1	0	24 af	5 af	NT
30	1	20	66 cs	65 cs	NT

[0215] *NT 表明, 膜未进行测试。

[0216] 实例 31-32: 粘合剂配制的膜的剥离粘合剂特性

[0217] 基于 PIL 的粘合剂制剂使用二丙烯酸己二醇酯 (HDDA) 作为交联剂进行制备。将预备实例 1 的 6.00g 的材料、2.12g 的丙烯酸、0.016g 的 Irgacure™651, 和 HDDA (表 4) 在琥珀色广口瓶中进行充分混合直至完全溶解, 然后以 0.08mm 的涂层厚度涂覆至底漆 PET 膜上, 并且覆盖有有机硅处理的防粘衬垫。然后使用大约 600mJ/cm² 的紫外线辐照固化该粘合剂。在测试方法 4 和 5A 列出的工序之后, 该膜的粘附力性能通过执行剥离和剪切测试进行测试。

[0218] 表 4 :PIL 制剂的粘合剂特性

实例	HDDA (g)	180°不锈钢上的剥离		不锈钢上的剪切	
		(N/dm)		(min)	
31	0.008	9	af	132	pcs
32	0.016	11	af	1610	af

[0220] 实例 33-40 :双 - 咪唑至预成型的 IOA/AA 粘合剂材料的加成

[0221] 粘合剂通过首先生成弹性体聚合物的塑性封闭小袋进行制备。将 216g 的丙烯酸异辛酯 (IOA)、24g 的丙烯酸、0.036g 的巯基乙酸异辛酯 (IOTG), 和 0.168g 的 Irgacure™651 在琥珀色瓶中进行充分混合, 并且然后倒入 26g 的该制剂并且在透明的聚醋酸乙烯酯小袋中进行热密封例如以消除任何空气气泡。将该小袋浸入 17°C 下恒温水浴中, 并且用紫外线 (365nm, 4mw/cm²) 在每一侧照射八分钟以使该混合物聚合。

[0222] 将 26g 粘合剂小袋加入 Brabender™ (新泽西州哈肯萨克 (Hackensack, NJ)) 高温混合器中并且允许在 150°C 下以 100rpm 混合 5 分钟。一旦该聚合物看起来均匀地熔融, 则缓慢地加入预备实例咪唑化合物并且允许在 150°C 下以 100rpm 混合 10 分钟。然后将混合室冷却至 100°C, 并且颠倒该混合浆的旋转以排出并收集聚合物材料。

[0223] 一旦冷却, 则将大约 1g 的配混材料放置于底漆 PET 衬垫 (三菱) 和有机硅处理的防粘衬垫 (硅石性质) 之间。将这种构造放置于具有 80°C 板温度的 Carver (印第安纳州沃巴什 (Wabash, IN)) 热压机的板之间。然后压缩该构造直至该粘合剂层具有大约 0.05mm 的厚度。制备的粘合剂膜的剪切粘合剂测试在测试方法 5B 列出的工序之后进行。

[0224] 表 5 :对比物和 PIL 制剂的粘合剂特性

[0225]

实例	弹性体聚合物 (g)	预备实例	预备实例 (g)	不锈钢上的剪切 (min)
C9	26	无	0	2,500
33	26	13	0.13	2,830
34	26	13	0.26	3,260
35	26	11a	0.13	3,600
36	26	11a	0.26	5,000

37	26	11b	0.26	2,500
38	26	11c	0.26	2,900
39	26	12	0.83	2,990
40	26	12	1.66	4,620

[0226] 实例 41-44 :PIL 膜的防静电特性

[0227] PIL 膜通过首先制备聚合物的塑性封闭小袋而制成。如表 6 所表明,将丙烯酸异辛酯 (IOA)、丙烯酸 (AA)、预备实例咪唑化合物、0.004g 巯基乙醇酸异辛酯 (IOTG),和 0.02g 的 Irgacure™651 在琥珀色瓶中进行混合,然后倒入 26g 的该制剂并且在透明的聚醋酸乙烯酯小袋中进行热密封例如以消除任何空气气泡。将该小袋浸入 17℃ 的恒温水浴中,并且用紫外线 (365nm, 4mw/cm²) 在每一侧照射八分钟以使该制剂聚合。聚合物小袋以如下文表 6 所述的不同 PIL 单体的量而制成。在比较例 10 中, IOA 与 AA 的重量比率为 98/2。在具有添加预备实例 2 的随后制剂中,以超出生成 PIL 所需的量来添加丙烯酸,以使得大约 2% 的总体单体制剂包含丙烯酸,该丙烯酸不为具有咪唑基团的盐。

[0228] 从每个小袋中移除大约 1g 的聚合物,并且放置于 PET 衬垫 (三菱) 和有机硅处理的防粘衬垫 (硅石性质) 之间。将这种构造放置于具有 80℃ 板温度的 Carver 热压机 (印第安纳州沃巴什 (Wabash, IN)) 的板之间。然后压缩这种构造直至粘合剂层具有大约 0.15mm 至 0.2mm 的厚度和大约 15cm 的直径。每个聚合物膜根据测试方法 6 (表 6) 测试静电衰减。

[0229] 表 6 :防静电膜表征的粘合剂组合物

实例	IOA (g)	AA (g)	预备实例 2 (g)	膜厚度 (mm)	外观	静电衰减时 间(秒)	表面电阻率(Ω/ 平方)
C10	29.4	0.6	0.0	0.16	透明	> 100	> 10 E+14
[0230] 41	29.4	1.2	3.6	0.18	浑浊	> 100	> 10 E+14
42	20.9	2.5	6.6	0.16	浑浊	0.28	3.4 E+13
43	12.8	4.3	12.9	0.16	透明	0.02	1.2 E+13
44	6.3	5.7	18.0	0.16	透明	0.01	5.0 E+12

[0231] 实例 44-46

[0232] 根据表 7,在混合杯中放置预备实例咪唑和 1.44 克重量的丙烯酸。该杯以 3000rpm 的速度混合 2 分钟次 3 循环。将 0.042 克的 Darocur™1173 (巴斯夫) 加入混合杯中,并且该杯以 3000rpm 的速度混合 2 分钟以获得澄清溶液。

[0233] 将每种制剂以 #14 线绕型迈耶 (Meyer) 棒涂覆至 PET 膜 (可以商品名 “Melinex 618” 得自杜邦) 上,以提供约 30 微米的平均厚度,在配备有融合 UV H 灯泡 (100% 的高功率 UV 以 30 英尺每分钟的速度提供 58mJ/cm²) 的 6 英寸 UV 固化处理器 (融合 UV 系统公司) 上以 30 英尺每分钟的单程在氮气环境中的 UV 固化。该膜根据测试方法 6 (表 7) 来测试防静电衰减时间。

[0234] 表 7 :防静电涂层

[0235]	实例	预备实例	预备实例(g)	静电衰减时间(s)
	44	2	5.047	0.01
	45	9	5.646	>100
	46	13	3.62	0.02

[0236] 实例 47-49 :高 T_gPIL 材料

[0237] 预备实例咪唑 16-18 以这样的顺序(表 8) 各自混合有二乙二醇二丙烯酸酯(DEGDA)、丙烯酸(AA), 和 0.2 重量 % 的光引发剂乙基 -2, 4, 6- 三甲基苯甲酰基苯基次膦酸酯(TPOL, 巴斯夫)。在将每个制剂进行充分混合之后, 将样品倒入 25.4mm×25.4mm×4mm 尺寸的玻璃模具或 112mm(长度)×7mm(颈杆)×2mm(深度) 尺寸的钢狗骨形状的模具。每个模具覆盖有透明衬垫, 并然后放置于具有 380nm 输出波长、50mW/cm² 的高强度 LED 阵列下放 10 分钟以固化每个样品。

[0238] 基于丙烯酸酯的比较例(C11-13) 使用带有不同乙氧基化度(SR454, SR499, SR502 ;沙多玛) 的乙氧基化三甲基酰基丙烷三丙烯酸酯进行制备, 该乙氧基化三甲基酰基丙烷三丙烯酸酯与 DEGDA 进行混合以提供相比于实例 47-49 大约相同的总丙烯酸酯官能团浓度。将 0.2 重量 % 的 TPOL 光引发剂加入每种溶液中。比较例使用如上文所述的相同工序和模具进行固化, 并且使用测试方法 1B、7 和 8 (表 9) 进行分析。

[0239] 表 8 :高 T_g 材料的制剂

[0240]	实例	预备实例或 单体	预备实例或单 体(g)	AA (g)	DEGDA (g)	TPOL (g)	丙烯酸酯浓度 (mol/g)
	47	16	10	1.97	2	0.021	0.0072
	48*	17	10	3.33	6	0.029	0.0065
	49	18	10	4.32	8	0.033	0.0060
	C11	SR454	10		1	0.017	0.0072
	C12	SR499	10		4	0.021	0.0065
	C13	SR502	10		5	0.023	0.0060

[0241] * 实例 48 单体溶液用 100ppm Prostab 5415 (汽巴特殊化学品公司 (Ciba Specialty Chemicals)) 进行抑制

[0242] 表 9 :高 T_g 生成材料的物理特性

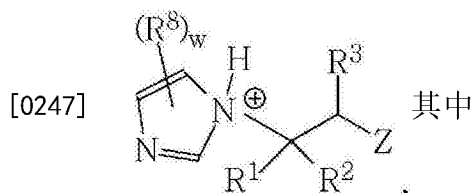
[0243]

实例	Tg (C)	杨氏模量 (MPa)	伸长率 (%)	峰值载荷 (N)	体积收缩率 (%)
47	144	20,400	2.6	1,180	9.3
C11	116	8,200	3.2	470	11.0
48	103	15,400	3.5	930	8.4
C12	80	6,100	4.7	350	10.7
49	82	16,900	4.2	980	8.8
C13	58	3,500	7.5	233	10.4

[0244] 还提供了以下示例性实施例：

[0245] 示例性实施例：

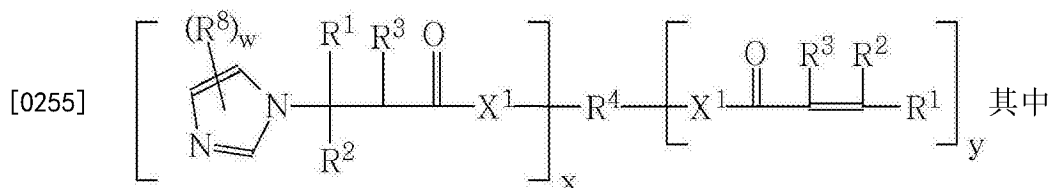
[0246] 1. 一种可聚合的离子液体，其包含可聚合阴离子和具有下式的阳离子：



[0248] Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团，

[0249] R¹为 H 或 C₁-C₂₅烷基，[0250] R²为 H 或 -CO-X¹-R⁵，其中 R⁵为 H 或 C₁-C₂₅烷基，并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-，其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基；并且[0251] R³为 H 或 CH₃，[0252] R⁸为（杂）烃基，并且 w 为 0、1、2 或 3；[0253] 前提条件是，当 Z 包含腈或吡内酯官能团时，则 R¹和 R²为 H。

[0254] 2. 根据实施例 1 的可聚合的离子液体，其包含具有下式的阳离子：

[0256] R¹为 H 或 C₁-C₂₅烷基，[0257] R²为 H 或 -CO-X¹-R⁵，其中 R⁵为 H 或 C₁-C₂₅烷基，并且 X¹为 -O- 或 -NR⁶-，其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基；并且[0258] R³为 H 或 CH₃，[0259] R⁴为亚烷基、亚环烷基或它们的组合，任选被羟基取代；[0260] R⁸为（杂）烃基，并且 w 为 0、1、2 或 3；

[0261] 并且

[0262] X¹为 -O- 或 -NR⁶-，其中 R⁶为 H 或 C₁-C₆烷基；

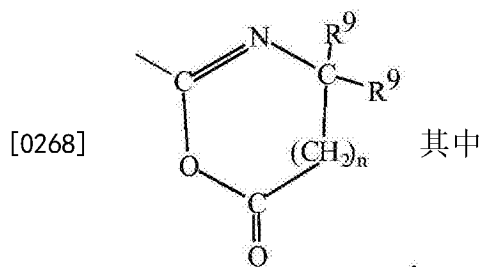
[0263] x 为 1 至 6，

[0264] y 为 0 至 5。

[0265] 3. 根据实施例 2 的可聚合的离子液体, 其中 R^4 为具有 2 至 20 个碳原子的亚烷基。

[0266] 4. 根据实施例 2 的可聚合的离子液体, 其中 R^4 为羟基取代的亚烷基。

[0267] 5. 根据实施例 1 至 4 中任一项的可聚合的离子液体, 其中 Z 为



[0269] 每个 R^9 独立地为 H、具有 1 至 14 个碳原子的烷基, 并且 n 为 0 或 1。

[0270] 6. 根据实施例 1 的可聚合的离子液体, 其中 Z 为

[0271] $-C(O)-X^1-R^{10}$, 其中 R^{10} 为烃基, 所述烃基任选被羟基取代, 并且 X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基。

[0272] 7. 根据实施例 1 的可聚合的离子液体, 其中 Z 为

[0273] $-C(O)-R^{10}$, 其中 R^{10} 为烃基, 所述烃基任选被羟基取代。

[0274] 8. 根据实施例 1 至 7 中任一项的可聚合的离子液体, 其中所述可聚合阴离子包含烯键式不饱和可聚合基团和酸性基团, 该酸性基团选自羧酸基团 ($-COOH$)、磺酸基团 ($-SO_3H$)、硫酸酯基团 ($-SO_4H$)、磷酸基团 ($-PO_3H_2$)、磷酸酯基团 ($-OP_3H$) 或它们的盐。

[0275] 9. 根据实施例 2 的可聚合的离子液体, 其中 R^4 为具有 X 化合价的烃基。

[0276] 10. 根据实施例 1 至 9 中任一项的可聚合的离子液体, 其中所述阴离子为 (甲基) 丙烯酸酯。

[0277] 11. 根据实施例 1 至 10 中任一项的可聚合的离子液体, 其还包含酸官能烯键式不饱和单体。

[0278] 12. 根据实施例 1 至 11 中任一项的可聚合的离子液体, 其还包含非酸官能烯键式不饱和极性单体。

[0279] 13. 根据实施例 1 至 12 中任一项的可聚合的离子液体, 其还包含多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体。

[0280] 14. 根据实施例 1 至 13 中任一项的可聚合的离子液体, 其包含以下物质的可聚合混合物:

[0281] i. 85 重量份至 99.5 重量份的非叔醇的 (甲基) 丙烯酸酯;

[0282] ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;

[0283] iii. 0 重量份至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;

[0284] iv. 0 份至 5 份的乙烯基单体; 和

[0285] v. 0 份至 50 份的多官能 (甲基) 丙烯酸酯;

[0286] 以上均基于 100 重量份总单体计。

[0287] 15. 根据先前实施例中任一项的可聚合的离子液体, 其具有至少 0.70 的空气: 氮气固化放热。

[0288] 16. 根据实施例 11 至 14 中任一项的可聚合的离子液体, 其中该酸官能烯键式不饱

和单体的酸基团与咪唑基团的摩尔比为大约等摩尔 $\pm 20\%$ 。

[0289] 17. 根据先前实施例中任一项的可聚合的离子液体, 其中该可聚合的离子液体还包含填料。

[0290] 18. 根据实施例 17 的可聚合的离子液体, 其中该填料包含无机纳米粒子。

[0291] 19. 根据先前实施例中任一项的可聚合的离子液体, 其中所述阳离子通过咪唑与(聚)丙烯酸基化合物的迈克尔加成进行制备。

[0292] 20. 一种制备制品的方法, 包括:

[0293] 提供根据实施例 1-19 中任一项的可固化组合物;

[0294] 与模具接触浇注该可固化组合物; 以及

[0295] 固化所述组合物。

[0296] 21. 一种涂布可固化组合物方法, 该方法包括:

[0297] 提供根据实施例 1-19 中任一项的可固化组合物;

[0298] 将该组合物施加到基材; 以及

[0299] 固化所述组合物。

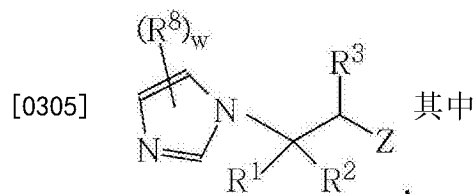
[0300] 22. 一种被涂覆的制品, 其包括基材和根据实施例 1-19 中任一项的可固化组合物中任一种的固化涂层。

[0301] 23. 根据实施例 22 的被涂覆的制品, 其中该固化涂层具有 $<5 \times 10^{13}$ 欧姆/平方的传导性。

[0302] 24. 一种可固化组合物, 其包含:

[0303] a) 酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物; 和

[0304] b) 具有下式的化合物:



[0306] Z 包含酮、酯、酰胺、腈或吡内酯官能团,

[0307] R^1 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基,

[0308] R^2 为 H 或 $-CO-X^1-R^5$, 其中 R^5 为 H 或 C_1-C_{25} 烷基, 并且 X^1 为 $-O-$ 或 $-NR^6-$, 其中 R^6 为 H 或 C_1-C_6 烷基; 并且

[0309] R^3 为 H 或 CH_3 ,

[0310] R^8 为烃基, 并且 w 为 0、1、2 或 3;

[0311] 前提条件是, 当 Z 包含腈或吡内酯官能团时, 则 R^1 和 R^2 为 H。

[0312] 25. 根据实施例 24 的可固化组合物, 其中该酸官能(甲基)丙烯酸酯共聚物包含以下物质的聚合的单体单元:

[0313] i. 85 重量份至 99.5 重量份的(甲基)丙烯酸酯单体;

[0314] ii. 0.5 重量份至 15 重量份的酸官能烯键式不饱和单体;

[0315] iii. 0 重量份至 10 重量份的非酸官能烯键式不饱和极性单体;

[0316] iv. 0 份至 5 份的乙烯基单体; 和

[0317] v. 0 份至 5 份的多官能(甲基)丙烯酸酯单体;

[0318] 以上均基于 100 重量份总单体计。

[0319] 26. 根据实施例 24 或 25 的可固化组合物, 其中所述非酸官能烯键式不饱和极性单体选自 (甲基) 丙烯酸-2-羟乙酯; N-乙烯基吡咯烷酮; N-乙烯基己内酰胺; 丙烯酰胺; 叔丁基丙烯酰胺; 二甲氨基乙基丙烯酰胺; N-辛基丙烯酰胺; 聚(烷氧基烷基)(甲基)丙烯酸酯; 聚(乙烯基甲基醚); 以及它们的混合物。

[0320] 27. 根据实施例 24 至 26 的可固化组合物, 其中所述共聚物包含 0.5 重量份至 5 重量份的丙烯酸和 1 重量份至 5 重量份的非酸官能烯键式不饱和单体。

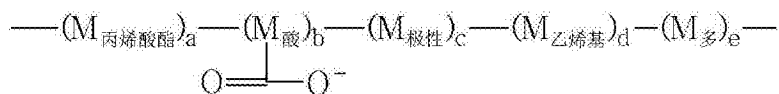
[0321] 28. 根据实施例 24 至 27 的可固化组合物, 其中所述酸官能单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、富马酸、巴豆酸、柠康酸、马来酸、油酸、(甲基)丙烯酸 β -羧乙酯、甲基丙烯酸 2-磺乙酯、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙烷磺酸、乙烯基膦酸、以及它们的混合物。

[0322] 29. 根据实施例 24 至 28 的可固化组合物, 其包含 1 份至 5 份的乙烯基单体, 该乙烯基单体选自乙烯基酯、苯乙烯、取代的苯乙烯、乙烯基卤化物、丙酸乙烯酯、以及它们的混合物。

[0323] 30. 根据实施例 24 至 29 的可固化组合物, 其中所述非叔醇的 (甲基) 丙烯酸酯的所述非叔醇选自 2-辛醇或二氢香茅醇。

[0324] 31. 根据实施例 24 至 30 的可固化组合物, 其中酸官能 (甲基) 丙烯酸酯共聚物具有下式:

[0325]



[0326] 其中

[0327] $\text{M}_{\text{丙烯酸酯}}$ 表示具有“a”个聚合的单体单元的衍生自非叔醇的 (甲基) 丙烯酸酯的聚合的多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体单元,

[0328] $\text{M}_{\text{酸}}$ 表示具有“b”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的单体单元,

[0329] $\text{M}_{\text{极性}}$ 表示具有“c”个聚合的单体单元的聚合的极性单体单元,

[0330] $\text{M}_{\text{乙烯基}}$ 表示具有“d”个聚合的单体单元的衍生自酸官能单体的聚合的乙烯基单体单元, 并且

[0331] $\text{M}_{\text{多}}$ 表示具有“e”个聚合的单体单元的聚合的多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体单元, 并且

[0332] 其中 a 和 b 为至少 1, 并且 c、d 和 e 可为零或非零。