

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C09D 4/00

[12] 发明专利申请公开说明书

C09J 7/02 B05D 1/00

B05D 1/04

[21] 申请号 96180234.0

[43]公开日 1999年4月28日

[11]公开号 CN 1215419A

[22]申请日 96.7.9 [21]申请号 96180234.0

[30]优先权

[32]96.3.26 [33]US[31]08/622,103

[86]国际申请 PCT/US96/11457 96.7.9

[87]国际公布 WO97/35930 英 97.10.2

[85]进入国家阶段日期 98.9.25

[71]申请人 美国 3M 公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 A·I·埃弗拉尔茨 W·M·拉马纳

A·E·西弗

G·V·蒂尔斯

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 白益华

权利要求书 3 页 说明书 30 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可自由基聚合的能用静电辅助设备施用的组合物

[57]摘要

本发明提供了含有电导率增强剂的组合物,它们能施用静电辅助设备涂覆在基 材上。该组合物包含一种或多种可自由基聚合的单体以及一种或多种含有阳离子部分和阴离子部分的非挥发性电导率增强剂,该电导率增强剂能溶于单体,且不会干扰自由基聚合反应,其中阴离子部分是非配位的亲有机物质的含碳阴 离子。该组合物还可包含一种或多种自由基引发剂、一种或多种离解增强剂(dissociation enhancing agent)、交联剂、可阳离子聚合的单体、阳离子引 发剂、均化剂、低聚物或聚合物(较好是共反应的)及其它添加剂和辅助剂,以向聚合物涂层赋予特定的性能。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种可自由基聚合的组合物, 它包含:

(1)一种或多种可自由基聚合的单体;

5 (2)一种或多种含有阳离子部分和阴离子部分的非挥发性电导率增强剂, 该电导率增强剂能溶于所述一种或多种单体, 且不会干扰聚合反应, 其中阴离子部分是非配位的亲有机物质的含碳阴离子;

所述组合物可用静电辅助设备涂覆在基材上.

2. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述组合物是无溶剂的.

10 3. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述单体选自烯类不饱和化合物、烯类不饱和化合物和多官能硫醇化合物或聚酰胺的混合物及其混合物.

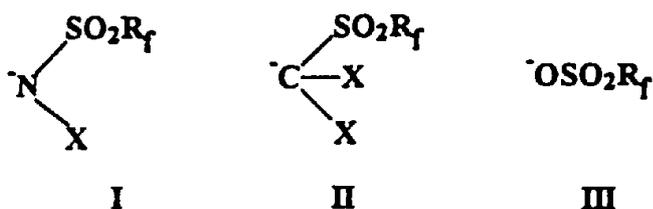
4. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述非配位的亲有机物质的含碳阴离子还具有以下特征中的至少一个特征, 所述阴离子:

(1)分子量至少为 200 千克/千摩尔;

15 (2)选自烷基磺酸盐、环烷基磺酸盐、芳基磺酸盐、氟烷基磺酰亚胺、氟烷基磺酰甲基化物、芳基硼酸盐、碳硼烷、金属碳硼烷和邻苯二酚化硼; 或

(3)被氟化.

5. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述非配位的亲有机物质的含碳阴离子具有下列结构式中的一种:



20

其中:

X 为选自下列中的基团: H、烷基、链烯基、芳基、烷芳基、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_f$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_f$;

R 为选自下列中的基团: 烷基、环烷基、芳烷基、取代的烷基、芳基和取代
25 的芳基;

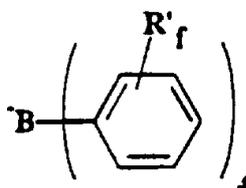
R_f 为含至少一个碳原子的一价氟化饱和脂族基团.

6. 如权利要求 5 所述的组合物, 其特征在于至少具有下列特征中的一个:

(1) R_f 为全氟烷基或全氟环烷基; 或

(2)X 为-SO₂R_f基团, R_f为全氟烷基或全氟环烷基。

7. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述非配位的亲有机的含碳阴离子具有下列通式:



5 其中 R_f'为每个芳环上的一个或多个氟化取代基, 该取代基选自一个或多个氟原子或含有至少一个碳原子的一价氟化饱和脂族基团。

8. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述电导率增强剂的阳离子部分选自碱金属阳离子、碱土金属阳离子或者第 Va、VIa 或 VIIa 族镧离子。

9. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于还含有一种或多种离解增强剂。

10 10. 如权利要求 9 所述的组合物, 其特征在于所述一种或多种离解剂选自 N,N-二甲基丙烯酰胺、冠醚、聚乙二醇、穴醚、聚氧化乙烯、N-乙基吡咯烷酮、甲基丙烯酸、丙烯酸 2-乙氧基乙酯和 Carbowax™750 丙烯酸酯。

11. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于还含有一种或多种自由基引发剂。

15 12. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于还含有交联剂。

13. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于至少具有下列特征中的一个:

(1)测得粘度约为 10⁻³ 帕·秒至 10 帕·秒; 或

(2)电导率约为 10⁻⁷S/m 至 10⁻¹S/m。

20 14. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述组合物用电喷涂、静电喷涂或静电辅助设备连续液体涂覆方法施用于基材。

15. 施用组合物的方法, 所述组合物含有一种或多种可自由基聚合的单体和任选的一种或多种引发剂, 当将它们放在一起时不具有能用静电辅助设备方法施用的足够的电导率, 所述方法包括下列步骤:

25 (1)向所述组合物中加入一种或多种电导率增强剂和任选的一种或多种离解增强剂, 得到施用组合物;

(2)用静电辅助设备将所述施用组合物施用于基材; 然后

(3)聚合所述施用组合物。

16. 一种基材, 它含有:

(1)具有第一面和第二面的衬料;

(2)具有两个面的粘合剂层, 一面涂覆于所述衬料的第一面上;

(3)所述衬料的第二面上的剥离层含有如权利要求 1 所述的聚合的组合物。

5 17. 如权利要求 15 或 16 所述的基材, 其特征在于所述基材选自聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚酯、聚酰亚胺膜、醋酸纤维素、乙基纤维素、织造织物、无织织物、纸张、棉、尼龙、人造丝、玻璃、金属、金属化聚合物膜、陶瓷片材、磨料、天然或合成橡胶以及路面标记带。

18. 具有两个主表面的基材, 其中将如权利要求 1 所述的组合物电喷涂在至少一个主表面上的至少一部分上。

10 19. 如权利要求 1 所述的组合物, 其特征在于所述组合物为底层涂料、薄粘合剂、防雾涂料、冰剥离涂料、抗涂污涂料、耐磨涂料、耐用涂料、光散射涂料、防污涂料、耐擦伤涂料或无光面涂料。

说明书

可自由基聚合的能用静电辅助设备施用的组合物

5

发明的领域

本发明涉及能用静电辅助设备涂覆到基材上的组合物。更具体地说，本发明涉及含有电导率增强剂的可自由基聚合的组合物、用这些组合物涂覆的基材以及涂覆基材的方法。

10

发明的背景

化学制剂释放到大气中常常会污染空气，这一问题令人十分关注。因此在化学工业中，当研制新产品和新工艺时，一个关键的因素就是对环境的影响。减少化学物质排放的一种方法是研制无溶剂的工艺，要求在加工处理过程中不蒸发化学物质，或者不从最终产品中蒸发化学物质。

15

液体涂层通常是使用基于溶剂的工艺。液体涂层是替代气体(通常为空气)，使基材(通常是固体)表面(如膜或卷材)与液体层接触的工艺。涂层沉积之后，它仍可为液态，如果它含有溶解在挥发性液体中的固体，可使它干燥，留下固体并且一般是粘附层，或者它可被“熟化”(即聚合)或以其它的方式固化成功能性的且一般是粘性的层。挥发性溶剂通常在涂覆过程中使用，然后蒸去，留下所需的组

20

合物，尤其是当需要薄的涂层时更是如此。
涂覆方法通常根据所需的涂层高度(即涂布厚度)进行选择。对于将组合物施用于光滑的基材上至厚度达到约 5 微米或更厚的情况而言，连续的液体涂布工艺(如辊涂布、帘流涂布、缝口涂布(slot)、滑板涂布、凹槽辊涂布等以及组合使用这些工艺)通常是优选的。参见 E. Cohen 和 E. Guttoff 的 Modern Coating and Drying

25

Technology, VCH Publishing, N. Y., 1992. 粗糙或“三维”表面最好用喷涂方法涂布。
一般来说，含溶剂的薄涂层(即干厚度约在 5 微米以下)涂布在基材上，用作剥离涂层、底漆或抗静电涂层，而较厚的涂层用于粘合剂，或用于制造涂覆的磨料。连续的液体涂布工艺可用于施涂薄涂层，然而通常用大量的溶剂稀释组合物，然后蒸发这些溶剂，留下所需厚度的组合物。经干燥的最终层的均匀性和厚度很难控制，尤其是在粗糙的表面上，溶剂的加入使得原料成本、制造成本和除去溶剂的成本增加。此外，通常所用的溶剂可能是对环境有害的。

30

对于连续的液体涂布工艺，当涂布的线速度增加时，该工艺可能成为不稳定的，在组合物与基材首先相遇的区域发生夹带空气，该区域通常称作“涂布珠”。所幸的是可以使用静电辅助设备减轻在涂布珠和基材之间发生的空气夹带的问题。然而，不是所有的组合物都能用静电辅助设备方法施用。该组合物必须具有足够的电导率，当施加电场时，自由离子能在组合物中移动。然后当在组合物和基材之间施加高电位差时，在组合物中产生电场，导致组合物中一种极性的离子向最接近基材的涂布珠表面移动。在某些不具有单一涂布珠的涂布机(如凹槽辊)中，这些离子还移动至最接近基材的组合物表面(在凹槽辊槽中的组合物表面)。组合物中的这些“感应充电”在涂布珠表面产生静电压力，这使涂布珠的形状发生变化，阻止空气进入涂布珠和基材之间。因此，当进行连续涂布时，使用静电辅助设备可提高线速度，同时保持均匀性。即使使用不连续的凹槽辊涂布方法，使用静电辅助设备也可提高线速度，这是因为静电压力将组合物从凹槽辊槽中“拉”出。

含溶剂的薄涂料也可用喷涂工艺施涂。尽管喷涂可用于将组合物施涂在光滑的基材上，然而它特别适宜于用作涂覆粗糙或三维物体以及具有粗糙或三维表面的片状卷材的方法。静电喷涂工艺通常适宜于将含有溶剂的组合物施涂于粗糙表面，涂层厚度为5微米或更厚。然而，与喷涂工艺有关的问题是喷溅(即50至80%的组合物不能涂覆到基材上)。(参见 Miller, E. P., Chapter 11, Electrostatic Coating; in *Electrostatics and Its Applications*, Wiley-Interscience (1973) Editor: A. D. Moore)。静电喷涂工艺提供了一种更能控制的喷涂方式，由此减少了材料的损耗。

在更有效的静电喷涂工艺中，在液滴形成的过程中用感应充电(inductive-charging)使液滴带电。通过喷射辅助设备中组合物中的电场，感应充电将电荷置于液滴上，由此电场使位于相反方向的带正电荷的自由离子移向带负电荷的自由离子。过量的一种极性的离子聚集在沿组合物表面区域，并产生将组合物破碎成带电液滴雾(droplet mist)所需的静电压力。为了获得该感应充电，该组合物必须具有足够的电导率，以确保存在相当数量的自由离子。静电喷涂涂层中液滴的直径通常约为50微米(μm)至200微米，而普通(非静电)喷涂工艺可具有500微米之大的液滴。

电喷涂(electrospray)是静电喷涂中的一个特殊分类，仅限于低流速的情况，它可用于涂覆厚度约为0.005微米至10微米的涂层。电喷涂可用于施涂无溶剂的薄涂料。在电喷涂工艺中，位于喷头处的组合物表面的静电压力导致精确地控制

形成一个或多个组合物锥(cone of composition), 由此排出液态细流。每股细流破碎成液滴雾, 液滴直径在所述细流直径的数量级内。所述液滴的直径可通过涂覆溶液的电导率进行控制。液滴的直径通常小于 50 微米, 如果电导率足够大, 则液滴直径可小于 1 微米。

- 5 虽然电喷涂工艺是一种涂覆薄涂层的有效方法, 但是并非所有的组合物都可以电喷涂。与所有使用静电辅助设备的方法一样, 该组合物必须满足一定的工艺要求。对于欲施涂的组合物的粘度和电导率的要求随所用静电辅助设备的方法和所需的涂层厚度而变化。对于电喷涂, 组合物必须基本上是单相溶液或非离子稳定的分散体或乳状液, 否则的话, 该组合物会在电喷涂过程中变得不稳定。在单相溶液(“真溶液”)中, 每种组分是完全溶解的。

组合物可以用溶剂或者不用溶剂进行电喷涂, 只要该组合物是单相溶液, 或者非离子稳定的乳状液或分散体。通常必须向组合物中加入溶剂以得到必需的组分溶解度。该加入的溶剂, 特别是如果是有机溶剂, 如果在加工过程中或其后蒸发而不被回收, 就会产生环境问题。

- 15 当一种组合物真正不含溶剂时, 基本上所有的初始组分都以一定的形式存在于最终的固化产品中。薄涂层是溶剂浇注的, 但它不符合真正不含溶剂这个定义, 因为溶剂是在加工过程中蒸发的。例如, 虽然可以向可电喷涂的组合物中加入乙醇或甲醇以提高溶解度和电导率, 但是它们在加工过程中蒸发。对于一些自由基固化体系, 这类溶剂可能会作为链转移剂或阻聚剂而干扰聚合反应, 较好的是在固化之前除去这些溶剂。

水基组合物虽然有时也被称为“无溶剂的”, 但是通常需要大型的干燥炉, 它占去了相当一部分的生产空间, 并且增加了生产成本。此外, 欲电喷涂的组合物通常是有机物, 因此往往不与水混溶。

- 25 可以向组合物中加入溶剂来提高电导率。为了得到所需范围电导率, 组合物除了含有电导率增强剂(即盐)以外, 通常含有一般被认为是挥发性有机化合物(“VOC”)的极性溶剂。这些挥发性有机化合物可能对环境有害。

对于电喷涂, 已经使用溶剂来提高溶液的电导率。例如, EPO 申请 No. 92.907947.3 (Mazurek 等)揭示了加入少量的甲醇以提高一种可电喷涂剥离涂层的电导率。然而, 甲醇应在加工过程中蒸去, 否则它会干扰自由基聚合反应。

- 30 美国专利 No. 4,059,444 揭示了向油墨中加入季铵盐作为电导率增强剂, 这些季铵盐具有较低分子量的无机阴离子, 如硫酸盐、硼酸盐和碘化物。这些电导率控制剂的加入量为 0.05-1 重量%, 以提高静电施涂的油墨的电导率。

美国专利 No. 5,364,726 揭示了一种液体显色剂, 它包含着色剂和可固化的液态载体、含有基本不溶的引发剂的固体颗粒以及可任选的电导率增强剂, 如美国专利 No. 4,059,444 中所述的季铵化合物。

5 美国专利 No. 4,097,417 中揭示了使用任何连续的液体涂覆工艺(如气刀刮涂、逆辊涂布、凹槽辊涂布等等)施用于基材的较好地含有 20 至 50 重量% 可共聚有机盐类的光致固化导电性涂层。

美国专利 No. 4,303,924 中揭示了向含有 0-30% 极性有机溶剂的可固化印刷油墨中加入一种可溶于油的盐, 如第 Va 族元素的无机酸和有机酸的季盐。所有的实施例中都包括极性有机溶剂。

10 为了电喷涂具有均匀厚度的薄涂层, 电喷涂雾中的每滴液滴的粘度必须足够低, 以适宜地铺展在基材上。然而, 对于一些用途, 可能需要将单个液滴固化在基材上, 如薄衬纸(slip sheets)。已有人加入溶剂和活性稀释剂以控制粘度。例如在 WO95/23694 (Kidon 等)和美国专利 No. 4,201,808 (Cully 等)中所揭示的活性稀释剂。

15 无论采用何种涂覆基材的方法, 各组分最好对产品的最终性能没有不利影响。较好的组分是可蒸发去, 或者不会干扰聚合反应, 或者在加工过程中物理束缚在涂层中, 否则的话该组分会迁移入基材中, 并对产品的性能产生不利影响。另外它可能会以后蒸发污染环境, 或者会以后与另一表面接触、磨去和沾污该表面。为了利用静电辅助设备方法所具有的优点, 该组合物必须具有足够的电导率。因此, 需要一种涂料组合物, 它能够通过静电辅助设备(即静电辅助的连续液体涂覆(辊涂布、帘流涂布、缝口涂布、滑板涂布、凹槽辊涂布等)静电喷涂或电喷涂)施用, 其中基本上所有的组分都存在于最终产品中, 或者与其它组分共聚, 或者成为涂层的永久性部分。

20

25

发明概述

我们发现了这样的组合物, 它们能够通过静电辅助设备施用于基材, 其组分不会干扰聚合反应, 并且当将该组合物放置在基材上和进行聚合时, 它们不会令人不希望地降低产品的性能。

30 根据本发明, 通过掺入电导率增强剂, 可以将原先电导率不足以通过静电辅助设备涂覆的组合物配制成具有所需的电导率。电导率增强剂除了能达到足够的电导率以外, 还必须能溶于组合物, 不会对组合物的粘度产生不利影响, 最好或者基本上共聚, 或者成为最终组合物中的永久性部分, 并且不会令人不希望

地降低最终产品的品质。带有含非配位碳的阴离子的非挥发性盐类能满足这些要求。

5 本发明提供了含有电导率增强剂的组合物，它们能施用静电辅助设备涂覆在基材上。该组合物包含一种或多种可自由基聚合的单体以及一种或多种含有阳离子部分和阴离子部分的非挥发性电导率增强剂，该电导率增强剂能溶于单体，且不会干扰自由基聚合反应，其中阴离子部分是非配位的含碳(non-coordinating carbon-containing)阴离子。该组合物还可包含一种或多种自由基引发剂、一种或多种离解增强剂(dissociation enhancing agent)、交联剂、可阳离子聚合的单体、阳离子引发剂、均化剂、低聚物或聚合物、较好的共反应剂及其它添加剂和辅助剂，
10 以向聚合物涂层赋予特定的性能。对于粘度的要求根据所用的静电辅助设备涂覆方法而变化。

本发明的另一种实施方案是一种“无溶剂”的组合物，它可通过静电辅助设备施用于基材。

15 本发明还有一种实施方案是可电喷涂至基材表面(尤其是粗糙或三维基材)的组合物。

发明详述

向含有可自由基聚合单体的有机组合物中加入一定类型的盐作为电导率增强剂，明显提高该组合物的电导率而无需加入溶剂。加入电导率增强剂使这些电
20 导率不够高因而不能通过静电辅助设备施用的组合物获得所必需的电导率，因此能通过连续的液体涂覆、静电喷涂或电喷涂程序进行静电涂覆。

对电导率的要求只适用于施用过程。一旦将组合物施用于基材，则电导率可明显减小或消除。

依赖于感应充电的静电辅助设备涂覆方法需要在溶液中有用作离子导体的
25 自由离子(即被物理地隔开使它们能够表现为非配位离子的那些离子)。已知的离子导体包括盐类、酸类、水和含有离解物质的极性溶剂。水通常不能与有机溶液相容(即相混溶)，因此这样的组合物会是乳状液或分散体(通常至少是部分离子稳定的)，而不是真正的溶液，所以是不能进行电喷涂的。此外，必须干燥除去水，这又增加了工艺步骤，从而增加了生产成本。酸类通常是挥发性和腐蚀性的。如
30 上面所讨论的，极性溶剂作为离解增强剂可用于提高电导率。然而，极性溶剂通常在加工过程中蒸发，这对环境是有害的。因此，为了得到能通过静电辅助设备方法施用的无溶剂组合物，用盐类来提高电导率。然而，并非所有的盐都能用于

有机组合物。

5 无溶剂组合物或高固体溶液不能用一个简单的定义来概括。理想的无溶剂组合物是 100%反应性的，不含或不产生任何 VOC。正如本领域中所已知的，这种理想的组合物如果不是不可能得到的话，也是难以得到的。尤其是本体聚合反应在较高的转化率时速度明显减慢，因此即使不考虑经济上的限制，100%转化率或聚合也是难以达到的。为了解释组合物的非理想性质，假设存在一些非反应性组分或挥发性组分。美国环境保护处(EPA)制定了测定可辐射固化材料的 VOC 含量的测试方法，参见美国材料试验学会(ASTM)标准 D 5403-93。测试方法 A 是用于“基本上具有 100%反应性的可辐射固化材料，但该材料可含有痕量(不超过 3
10 %)的挥发性物质作为杂质或者是由加入各种添加剂所引入的。”为了测定挥发性物质的存在，固化该组合物，然后在强制通风炉中加热至 100 ± 5 °C，持续 60 分钟。测定基材、固化前的组合物、固化后的组合物和加热后固化组合物的重量(所有测定都是在室温下进行的)。在本发明中，“无溶剂”组合物是符合该 ASTM 标准，因此 VOC 含量不超过 3 重量%的那些组合物。

15 较好的是本发明的无溶剂组合物除了符合该标准之外，所有初始组分总量的 2 重量%以下在应用 ASTM D 5403-93，试验方法 A 的过程中是可热提取的。因此，较好的是不论在自由基固化中使用何种能源，在最终聚合产物中存在至少 98 重量%的单体、引发剂、电导率增强剂和其它添加剂。同时也允许聚合反应的非理想性质损失要求少于 2 重量%。

20 为了得到该无溶剂组合物，必须选择每种组分，使得在加工、聚合过程中以及在最终产物中，该组合物通过蒸发或“热提取”所损失的物质不会达到 2 重量%或更高的程度。

此外，较好的是这些组分不渗入最终产物的其它层中，如果渗入的话会不利地改变产物的性能。

25 对于组合物电导率的要求根据静电涂覆方法(参见表 A)而变化，而涂覆方法可根据所需的涂层厚度而确定。

Walden 规则(Jordan, P.C., 化学动力学和传输(*Chemical Kinetics and Transport*), Plenum Press, New York (1980))提供了这样一条规则：对于给定的体系而言，离子电导率与粘度的乘积近似为常数。因此，可以通过减小粘度来提高离子电导率。然而，在喷涂中液滴粘度较好的是保持得非常低，使得涂料在短时间内适宜地铺展和变平滑。结果在静电涂覆中，尤其是在电喷涂涂覆中，该组合物的粘度小于 1 帕斯卡·秒。同样的限制也适用于其它方法(参见表 A)。由于对于
30

大多数静电辅助设备方法都已要求保持低的粘度，因此所需的电导率不能容易地通过调节粘度来得到。

表 A

方法	范围		较佳范围		最佳范围	
	粘度 $\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	电导率 $\sigma(\text{S/M})$	粘度 $\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	电导率 $\sigma(\text{S/M})$	粘度 $\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	电导率 $\sigma(\text{S/M})$
电喷涂	1-1000	10^{-7} - 10^{-1}	1-100	10^{-6} - 10^{-3}	1-50	10^{-5} - 10^{-4}
静电喷涂	1-2000	10^{-7} - 10^{-1}	1-500	10^{-5} - 10^{-1}	1-250	10^{-5} - 10^{-1}
用静电辅助设备进 行连续的液体涂覆	1-10000	10^{-7} - 10^{-1}	1-1000	10^{-7} - 10^{-1}	1-500	10^{-7} - 10^{-1}

5 没有必需的电导率，组合物不能使用静电辅助设备施用。这大大地限制了这些方法的应用。然而，根据本发明通过向这些组合物中加入一定类型的盐类能提供高足够的电导率，原先不能使用静电辅助设备施用的组合物现在可以用静电辅助设备方法施用于基材。

10 电导率增强剂

作为电导率增强剂的盐类含有通过库仑引力结合在一起的离子。仅仅有离子存在并不意味着该盐溶液是足够的离子导体。静电引力使电荷相反的离子结合在一起形成离子对，这大大地降低了离子的电导率。因此，为了成为足够的电导体，离子对必须至少是部分离解的，且离子是独立的，即成为自由离子(或者较差一些，是三重离子)。只要自由离子具有足够的内部迁移性容易响应施加在组合物上的电场，则该自由离子就能显著地提高组合物的离子电导率。组合物中离子对离解的能力取决于多种因素，如介质的介电常数。

20 当离子对(即盐)与其它组分在一起时，必须是可溶性的，以形成真溶液，使组合物具有潜在的电喷涂性能。各种单体混合物需要离子以成为导电性的，但盐的溶解度各不相同，使一些盐比另一些盐更有效。由于所感兴趣的涂料组合物是有机物，因此含至少一种有机离子的盐通常具有更高的溶解度。该有机盐的溶解度可通过选择合适的有机基团而获得。

25 一般来说，具有较高介电常数(较高极性)的材料更能稳定自由离子。极性材料减小了相反带电离子之间的引力，使离子对分离成自由离子。溶解的盐离子通常会紧密配对(配位)，因此基本上是非导电性的，或者可容易物理地分离(由其结

构和环境所决定的), 使这些离子具有非配位(或自由)离子的性质, 它们基本上是导电性的。当有机组合物的极性变小, 从而具有较低的介电常数时, 自由离子和紧密的离子对之间的平衡向后者移动。因此, 最好选择一种盐类来提高电导率, 该盐类能在较差的条件(即低极性和低介电常数)下溶解形成离子对, 该离子对容易离解成自由离子。

我们认为, 通过在一种离子或两种离子中的电荷离域作用, 和/或电荷中心周围的位阻(防止带相反电荷的离子紧密配位进入离子对), 对于使两种离子容易离解分离具有有利的影响。离子的电荷部位周围的位阻可减小对带相反电荷的离子的可接近性, 因此离子不能紧密配对。如果位阻基团不干扰盐的溶解度, 则较大的位阻有利于离子对分离成单独离子, 以提高组合物的离子的电导率。然而, 增大离子的尺寸, 将由于减小了离子移动性而最终减小电导率。吸电子基团(尤其是氟或氟化基团)通常增加阴离子部分的电荷离域作用, 由此提高电导率。

离子可以是多电荷的。一般来说, 一价离子更容易用选定的单体混合物稳定化和离解成自由离子。也可使用二价和三价离子, 但如果没有很好地“稳定化”则通常不太好, 因为过多的电荷有利于在长距离内使离子紧密聚集。聚合离子(如来自聚丙烯酸的盐类的离子)的尺寸大大限制了其移动性, 因而限制了电导率(尤其是在粘性介质中的电导率)。

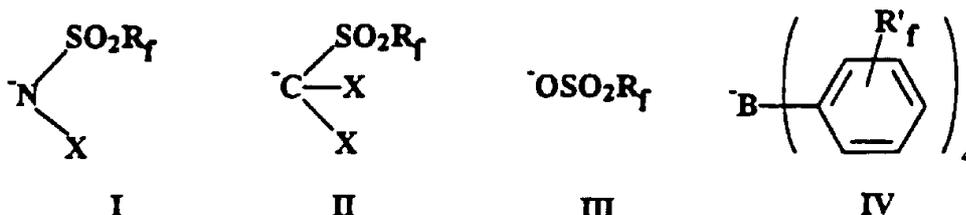
电导率增强剂是非挥发性的, 或者其在 25 °C 时的蒸气压为 1 千帕或更小, 较好为 0.5 千帕或更小, 更好为 0.1 千帕或更小。较好的是电导率增强剂不分解形成挥发物, 或者在处理过程中的任何时候变得可用热或水提取, 或者可从最终产物中用热或水提取。较好的是加入相对少量的电导率增强剂来提高组合物的电导率。通常加入约 0.001 重量% 至 10 重量%, 较好约为 0.001 重量% 至 1 重量%。而且, 电导率增强剂必须不干扰聚合反应。适用于本发明的电导率增强剂包括含无机或有机阳离子和体积较大的含碳的非配位的亲有机物质的阴离子的盐类, 以促使该盐在有机单体中溶解和离子离解。较好的是阴离子的分子量至少为 200 千克/千摩尔。

较好的是选定的电导率增强剂中至少一部分与组合物中其它组分共聚。然而, 如果电导率增强剂加入量少, 且物理地束缚在固化的组合物中, 因而基本上不会向基材的其它层迁移、蒸发或者加热或暴露于水时成为可提取的, 则该电导率增强剂不需共聚。电导率增强剂的迁移可能会对最终产物的性能产生不利的影响。

适用的阴离子包括(但不限于)烷基磺酸盐(alkyl sulfonates)、环烷基磺酸盐、

芳基磺酸盐、氟烷基磺酰亚胺、氟烷基磺酰甲基化物、芳基硼酸盐(aryl borates)、碳硼烷阴离子和金属碳硼烷阴离子。在某些情况下邻苯二酚化硼是适用的。较好的是这些阴离子是被卤原子取代的，该卤原子最好是氟。

5 本发明的最佳盐类(电导率增强剂)包括氟化阴离子，如分别由下式所表示的(氟烷基磺酰)亚胺(I)、(氟烷基磺酰)甲基化物(II)、氟烷基磺酸盐(III)或者氟化或氟烷基化芳基硼酸盐阴离子(IV)：



其中 X 选自：H、烷基、链烯基、芳基、烷芳基、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}_f$ 、 $-\text{SO}_2\text{F}$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{R}$ 和 $-\text{C}(\text{O})\text{R}_f$ ；

10 R 选自：烷基、环烷基、芳烷基、取代的烷基、芳基和取代的芳基；取代的芳基可含卤素或卤代烷基取代基，较好为氟或氟烷基取代基。

15 R_f 可为含至少一个碳原子的一价氟化饱和脂族基团。如在基团的骨架链上含多个碳原子，则所述骨架链可为支链或环。碳原子的骨架链可被杂原子部分隔开，所述杂原子部分有二价氧原子或三价氮原子，这些原子均只与碳原子连接，或者六价硫原子，所述硫原子可与碳原子、氟原子或氧原子连接，但如果存在这些杂原子部分，则最好该骨架链每两个碳原子中不含一个以上所述杂原子部分。有时可存在与碳原子连接的氢原子、溴原子或氯原子。然而，如果存在这些原子，则最好平均每两个碳原子中出现不多于一次。因此，非骨架的价键最好为碳-氟键。即 R_f 最好是全氟化的。

20 R_f 中碳原子的总数可变化，例如可为 1 至 12，较好为 1 至 8，最好为 1 至 4。当 R_f 是环结构或其中含环结构时，该结构最好具有 5 个或 6 个环原子，其中一个或两个可为所述杂原子部分，如氧和/或氮。当一个分子式中出现两个或两个以上 R_f 基团时，它们可相同或不同，并且可连接在一起形成一个环。另外， R_f 也可以是氟化或氟烷基化芳族基团或氟原子。

25 式(IV)中的 R_f' 部分代表每个芳环上的一个或多个氟化取代基，该取代基可为一个或多个氟原子或上述的 R_f 基团，其中 R_f 最好为 CF_3 。较好的是每个可用通式 R_f' 表示的芳环上的非环碳原子的总数不大于 4。更好的是式(IV)为 PFTP(B(硼酸四[五氟苯]酯)和 TFPB(硼酸四[3,5-二-三氟甲基苯酯])。多个与一个硼酸根阴离

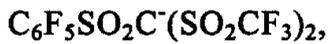
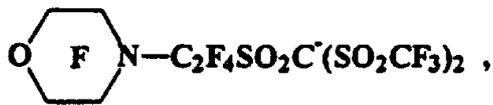
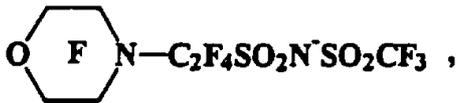
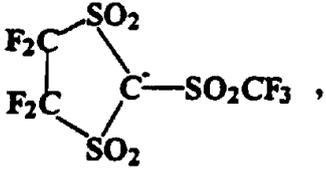
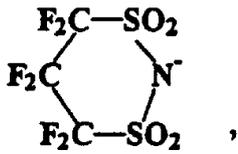
子缔合的 R_f' 部分可相同或不同，且可以任何组合形式排列。

R 和 R_f 还可含有可聚合的官能团，这些官能团对溶解盐的单体是具有反应性的，因此在聚合反应期间具有阴离子定位的机理。该定位在固化的组合物不希望发生盐的提取、浸提或迁移的应用中可能是需要的。

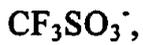
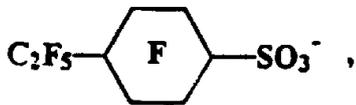
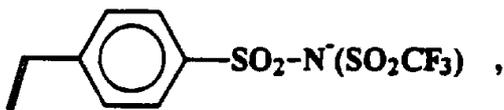
5 在式(I)至式(IV)表示的阴离子中，根据溶解度和电导率，式(I)、(II)和(IV)中的酰亚胺、甲基化物和硼酸芳基酯阴离子是最好的。

在本发明的实践中适用于阴离子实例包括(但不限于):

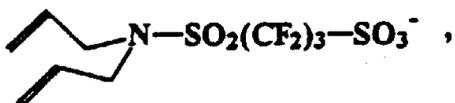
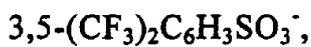
- ($C_2F_5SO_2$) $_2N^-$,
($C_4F_9SO_2$) $_2N^-$,
10 ($C_8F_{17}SO_2$) $_3C^-$,
(CF_3SO_2) $_3C^-$,
(CF_3SO_2) $_2N^-$,
($C_4F_9SO_2$) $_3C^-$,
(CF_3SO_2) $_2(C_4F_9SO_2)C^-$,
15 (CF_3SO_2) $_2(C_4F_9SO_2)N^-$,
[(CF_3) $_2NC_2F_4SO_2$] $_2N^-$,
(CF_3) $_2NC_2F_4SO_2C^-(SO_2CF_3)_2$,
(3,5-(CF_3) $_2C_6H_3$) $SO_2N^-(SO_2CF_3)$,
(CF_3SO_2)(FSO_2) N^- ,
20 (CF_3SO_2) $_2(FSO_2)C^-$,
(CF_3SO_2) $_2(H)C^-$,
(CF_3SO_2) $_2(C_6H_5)C^-$,

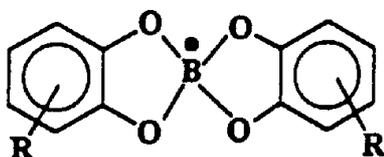
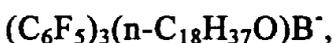
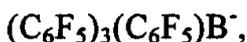
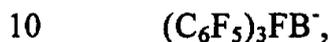
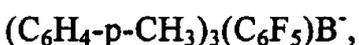
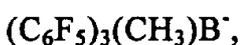
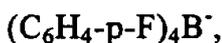
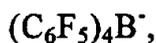
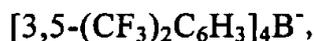
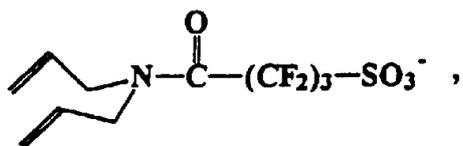


- 5 (F-C₆H₄SO₂)(CF₃SO₂)N⁻,
 (H-CF₂CF₂SO₂)N⁻,
 (ClCF₂CF₂SO₂)₂N⁻,



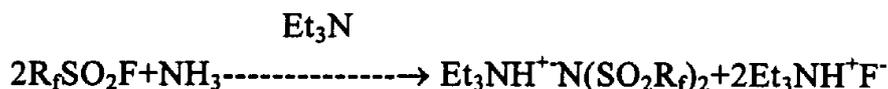
- 10 (CF₃)₂NC₂F₄SO₃⁻,





- 15 通常上述双(全氟烷基磺酰)亚胺和环状全氟亚烷基二磺酰亚胺盐类可用 U.S.S.N.08/531,598(Lamanna 等)和 U.S.S.N.08/398,859(Waddell)中所述的方法制备。这些盐类通过氟烷基磺酰氟($\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$)或全氟亚烷基二磺酰氟($\text{FSO}_2\text{R}_f\text{SO}_2\text{F}$)与无水氨反应而制得。对称的酰亚胺(其中 R_{f1} 和 R_{f2} 相同)可使用弱碱性有机溶剂(如三乙胺)通过如流程 I 所示一步制得, 而不对称的酰亚胺(其中 R_{f1} 和 R_{f2} 不相同)必须通过如流程 II 所示两步制得。
- 20

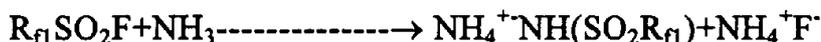
流程 I



25

流程 II

乙醚



5

Et₃N



环状全氟亚烷基二磺酰亚胺盐类可用美国专利 No.4,387,222 中所述的方法制得。

10

用作本发明的酰亚胺和甲基化物盐类前体的全氟烷基磺酰氟和全氟亚烷基二磺酰氟可用现有技术中已知的多种方法制得，如美国专利 No.3,542,864; No.5,318,674; No.3,423,299; No.3,951,762; No.3,623,963; No.2,732,398 和 A.Temple, J.Org. Chem., 33(1), 344 (1968), D.D.DesMarteau, Inorg. Chem., 32, 5007 (1993) 中所述的方法。

15

在 Gard 等人的 J.Fluorine Chem., 66, 105 (1994)、Gard 等人的 Coordination Chemistry Reviews 112, 47 (1992)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 66, 105 (1994)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 49, 331 (1990)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 43, 329 (1989)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 67, 27 (1994)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 55, 313 (1991)、Gard 等人的 J. Fluorine Chem., 38, 3 (1988)、

20

Gard 等人的 Inorg. Chem., 29, 4588 (1990)、美国专利 No.5,414,117 (Armand) 和美国专利 No.5,463,005 (DesMarteau) 中提到了含有可聚合的官能团的氟亚烷基磺酰氟。在 DesMarteau, Novel Fluorinated Acids for Phosphoric Acid Fuel Cells, Gas Research Institute Report #GRI-92/0385, 1992 年 7 月和 J. Fluorine Chem., 72, 203 (1995) 中提到了由含有可聚合的官能团的氟亚烷基磺酰氟制得的聚合物。

25

上述全氟有机磺酸盐类通常用 U.S.S.N. 08/398,859 (Waddell 等) 中所述的方法制备。这些盐类通过使相应的全氟有机磺酰氟水解，在水和任选的其它极性溶剂的存在下与含所需阳离子(即碳酸盐、氢氧化物或醇盐)的碱性盐反应而制得。

适用于合成含氟化合物酰亚胺盐类的方法在下列文献中有所描述：

1. D.D.Des Marteau 等, Inorg. Chem., 1984, 23, pp.3720-3723;
2. D.D.Des Marteau 等, Inorg. Chem., 1990, 29, pp.2982-2985;
3. 加拿大专利 2000142-A;
4. 美国专利 No. 4,505,997;
5. 美国专利 No. 5,072,040 .

适用于合成含氟化合物甲基化物盐类及其共轭酸的方法在下列文献中有所描述:

1. 美国专利 No. 5,273,840;

2. Turowsky 和 Seppelt, *Inorg. Chem.*, (1988) 27 pp.2135-2137.

5 为了制得全氟有机磺酰氟, 根据 Hansen 的美国专利 No. 3,476,753、Simons 的美国专利 No. 2,519,983 和 *Chemistry of Organic Fluorine Compounds*, Milos Hudlicky, ed., 2d ed., PTR Prentice Hall (New York), pp.73-76 中所述的方法通过电化学氟化使相应的烃磺酰氟(可根据 Hansen 的美国专利 No. 3,476,753 中所述的方法制得)全氟化, 然后纯化。

10 一般来说, 本发明的电导率增强剂可用 WO95/03338(Lamanna 等)中所述的方法, 通过阴离子交换或复分解反应使含所需阳离子和常规的抗衡阴离子(如 Cl^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 或 BF_4^-)的盐类与本发明的非亲核阴离子简单盐类(如碱金属盐、碱土金属盐或烷基铵盐)在适宜的溶剂中化合而制得。通常可在约 $-80\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度, 较好为环境温度, 在本发明的盐或复分解反应副产物选择性沉淀, 使本发明的盐以溶液或纯固体的形式离析的条件下进行复分解反应。也可以使盐溶液通过
15 含本发明的非亲核阴离子的不溶性阴离子交换树脂柱而进行离子复分解反应。如果将上述各个组分直接加入能用静电辅助设备施用的组合物中, 则就地形成本发明的盐类。然而较好的是在加入可用静电辅助设备施用的组合物中并进行涂覆和聚合工艺之前, 在分离的步骤中形成固态或在适宜溶剂中的纯盐(电导率增强
20 剂)。

适宜的复分解反应溶剂通常为能溶解至少一种(较好为所有)复分解反应所需的反应物而不与这些反应物反应。通常选择溶剂使所需的盐或复分解反应副产物选择性沉淀, 使所需的盐以相对纯的形式离析。对于具体体系来说较好的溶剂通常根据经验确定。当使用阴离子交换树脂时, 该溶剂应不溶解该树脂, 但应溶解
25 复分解反应物和所需的盐产物。适宜溶剂的非限制性实例包括水; 含氯烃, 如二氯甲烷和氯仿; 醚类; 芳族烃类, 如甲苯和氯苯; 腈类, 如丙烯腈; 醇类, 如甲醇和乙醇; 硝基苯; 硝基甲烷; 酮类, 如丙酮和丁酮; 以及其它类似的有机溶剂。这些溶剂的混合物常常适宜于控制反应物和产物盐类的溶解度。

[3,5-(CF_3) $_2\text{C}_6\text{H}_3$] $_4\text{B}^-(\text{TFPB}^-)$ 的钠盐和锂盐是根据已知方法(H.Dobayashi 等,
30 *Bull Chem. Soc., Jpn.*, 57, 2600 (1984))制备的。

[$\text{Li}[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$] $_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 是根据 WO 95/03338(Lamanna 等)中所述的方法制备的。

根据 A.G.Massey 和 A.H.Park, *Organometallic Synthesis*, 3, 461 (1986)中所述的方法制备 C_6F_5Li (70 毫摩尔), 通过使用 200 毫升己烷和 50 毫升乙醚的混合物作为溶剂而进行改良(进)。在 $-78\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下向该混合物中滴加 17.5 毫升在己烷中的 $1.0MBCl_3$ 。通宵搅拌之后, 在 Schlenk 滤器上收集粗产物并真空干燥。通过用无水二氯甲烷真空索氏提取纯化该粗产物, 产生白色粉末状产物。该产物在高真空下干燥产生 13 克产物(产率 77 %)。 1H NMR 分析显示, 每分子量产物含 2.1 摩尔乙醚。由于该产物是收湿的, 因此在干燥氮气中储存。

用 WO 95/03338(Lamanna 等)中所述的方法制备 $Li[B(n-C_4H_9)(C_6F_5)_3]$ 。在氮气气氛中向在 10 毫升己烷中的 1.17 克(2.3 毫摩尔) $(C_6F_5)_3B$ 的经搅拌的悬浮液中加入 0.95 毫升 2.5M 正丁基锂在己烷中的溶液。白色固体产物沉淀, 30 分钟后将其过滤分离, 并用 5 毫升己烷洗涤。真空干燥之后, 产生 0.98 克产物。 ^{11}B NMR(甲苯): $-7.7(s)$ ppm 相对于 $BF_3(OEt_2)$ 。

本发明盐类的阳离子部分实际上可以是任何有机或无机阳离子。例如, 较好的阳离子为碱金属、碱土金属或第 Va、VIa 或 VIIa 族镧阳离子, 如铵、烷基铵以及其它氮镧、磷、砷镧、碘镧和铊阳离子。所述阳离子也可较好地含使盐定位的可聚合官能团。

最好的盐类可在 1 重量% 以下的浓度下使用, 而不需要任何离解增强剂。可以加入离解增强剂, 或者盐类可在大于 1 重量% 的浓度下使用, 以提高相对非导电性混合物的离子电导率。

20

离解增强剂

同样也可以通过加入一种或多种离解增强剂来增强离子对的离解。这些离解增强剂会与盐的一种或两种离子缔合(即“稳定化”)。和对每种组分的要求一样, 离解增强剂加入时最好应满足“无溶剂”的要求, 并且最好不影响聚合反应。当离解增强剂为组合物的一部分时, 离解增强剂的加入量通常至少为 0.1 重量份, 较好约为 0.5-5 重量份。较佳的离解增强剂的介电常数在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至少为 5。更好的是介电常数在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至少为 10, 最好的是介电常数在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 至少为 20。其例子在本领域中是已知的, 包括与碱金属盐类混合与离子对的金属离子选择性配位从而导致离解的聚乙二醇、冠醚和穴醚(Kryptand)以及聚氧化乙烯。少量的共反应性和具有更强极性的单体也可用来增强离解, 只要它们不会对固化涂层的性能产生不利影响。这些单体的例子包括(但不限于)N-乙烯基吡咯烷酮、N,N-二甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、CarbowaxTM 750 丙烯酸酯(购自 Union

30

Carbide, Danbury, CT)等。

单体

5 选用于这些组合物的单体基本上能与混合物的其它组分完全溶混。此外，这些单体的蒸气压足够低，以致于加工过程中几乎不发生物质损失。较好的是这些单体是非挥发性的，或者是那些蒸气压在 25 ℃ 为 1 千帕或更低的单体，更好的是蒸气压在 25 ℃ 为 0.5 千帕或更低的单体，最好的是蒸气压在 25 ℃ 为 0.1 千帕或更低的单体。也可根据组合物的用途选择单体和浓度。有用的单体包括单官能和多官能单体。

10 典型的可自由基固化的单官能单体和共聚单体包括烯类不饱和化合物，如乙烯基或亚乙烯基官能物质。这些单体的实例包括(但不限于)丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯单体、乙烯基酯类、甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺、富马酸酯、苯乙烯类、马来酰亚胺等。

15 烯类不饱和基团可与含 1 至 26 个碳原子(较好为 4 至 20 个碳原子)的脂族或芳族基团连接。含少于 4 个碳原子的单体仍然是可喷涂的，但通常是挥发性的，因此该组合物不再是所定义的非溶剂的。当碳原子数超过 26 时，这些单体通常是固态或糖浆状的，且需要大量较低粘度活性或惰性稀释剂使固态单体成为溶剂化物或减小组合物的粘度使其可进行电喷涂。脂族或芳族基团的主链上可含杂原子，且可部分或完全氟化。

20 这些单体或共聚单体的实例包括(但不限于)丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-甲基丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸 2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸酯 2-乙氧基乙酯、丙烯酸月桂酯、丙烯酸四氢糠酯、丙烯酸 2-苯氧基乙酯、苯乙烯、乙烯基吡啶、癸基乙烯基醚、苯甲酸烯丙酯、丙烯酸 1,1-二氢全氟辛酯、丙烯酸缩水甘油酯、己酸乙烯酯、新戊酸乙烯酯、富马酸二乙酯、N-苯基马来酰亚胺、
25 N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯、2-丙烯酰氧基丙基二氢磷酸酯、苯乙烯-4-磺酸及其盐类、N-乙烯基吡咯烷酮、N-乙烯基-n-甲基甲酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸等。

30 有时可使用多官能烯类不饱和单体。该烯类不饱和基团可以是乙烯基或亚乙烯基。其实例包括(但不限于)1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、其乙氧基化物或丙氧基化物、二乙烯基苯、二丙烯酸二乙二醇酯、1,6-己二醇(双-单

富马酸酯)、己二酸二乙烯酯、己二酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯、1,6-己二醇的β-丙烯酰氧丙酸酯等。也可使用干性油,如亚麻子油、熟炼胡麻子油或桐油。

也可以将烯类不饱和单体和多官能硫醇化合物或多胺组合使用。可从上述很多种类的多官能亚乙烯基或乙烯基化合物中选择烯类不饱和单体,但较好的是从不易均聚的烯烃中进行选择。α-巯基甘醇酸酯和β-巯基丙酸酯是特别适用的。多官能硫醇的典型实例有季戊四醇四(β-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(α-巯基甘醇酸酯)、巯烷基官能的聚二有机基硅氧烷、1,4-丁二醇二(β-巯基丙酸酯)等。用于烯-胺(ene-amine)组合物的多胺反应物可以是多官能伯胺、仲胺或叔胺类,其中叔胺是优选的。在EP 0 262 464中揭示了叔胺的说明性实例,包括(但不限于)含共聚的叔胺官能单体的丙烯酸共聚物类,如丙烯酸二甲基氨基乙酯或相应的甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺。相应的二乙基氨基化合物以及用氨基丙基或氨基丁基取代氨基乙基得到的相应的单体也是适用的。

引发剂

可能除了烯-硫醇和烯-胺组合物之外,这些组合物的自由基聚合反应应在尽可能没有氧气的环境下进行,例如在惰性气氛(如氮气)中进行。烯-硫醇和烯-胺组合物可在氧气的存在下进行固化。引发剂的含量通常占组合物总重量的约0.1至3%(重量)。参见Radiation Curing in Polymer Science and Technology, Vol. 1-4, J.P. Fouassier 和 J.F.Rabek, Elsevier Applied Science, New York, 1993。也可用高能辐射(如电子束或γ射线)引发聚合反应。这些高能辐射体系不一定需要引发剂。

可用光(紫外或可见光)引发聚合反应。光引发剂包括一经辐照即裂解的物质、夺氢类引发剂和供体-受体复合体。合适的光裂解引发剂包括(但不限于)苯偶姻醚类,乙酰苯衍生物,如2,2-二甲氧基-2-苯基乙酰苯、2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮、2,2,2-三氯乙酰苯等。适宜的夺氢类引发剂包括二苯酮及其衍生物、蒽醌、4,4'-二(二甲氨基)二苯酮(米蚩酮)等。适宜的供体-受体复合体包括供体(如三乙醇胺)与受体(如二苯酮)的复合物。敏化剂与引发剂复合物(如噻吨酮与喹啉磺酰氯的复合物)也是适用的。

也可用热能引发聚合反应。热引发剂可以选自通常可得到的常规过氧化物类或偶氮类物质。说明性实例包括过氧化苯甲酰、2,2'-偶氮二异丁腈、1,1'-偶氮二(环己烷-1-腈)、过氧化二枯基等。还可使用氧化还原引发剂,如胺类与过氧化物、羧酸钴盐与过氧化物、或者过硫酸盐/亚硫酸氢盐氧化还原对,只要引发剂能完全溶于单体混合物中,并且不会过早引发反应而缓慢地增加溶液的粘度,从而妨碍

涂覆过程即可。如果需要，引发剂可用任何常规方式先施用在基材上。

交联剂

如果需要，可向单体组合物中加入交联剂。适用的交联剂在现有技术中是已知的。其实例包括(但不限于)多官能丙烯酸酯或烯丙基化合物、光活性三嗪类、可共聚的二苯酮化合物，如 4-丙烯酰氧基二苯酮、多官能二苯酮交联剂、蜜胺类、二乙烯基苯、二乙烯基硅烷化合物、二乙烯基醚类、二乙烯基酯类、乙烯基官能三烷氧基硅烷类、乙烯基官能酮肟硅烷类(ketoximinosilanes)等。

10 其它添加剂

可向本发明的可自由基聚合的单体中加入可阳离子聚合的单体，如乙烯基醚类、环状醚类、苯乙烯类、亚乙烯基醚类等，以得到“杂化”组合物。当加入可阳离子聚合的单体时，还必须加入阳离子引发剂。阳离子引发剂包括(但不限于)路易斯酸、有机质子酸、酸酐类、镧盐、铁铈齐(ferrocenium)盐类或有机金属阳离子的盐类。有些引发剂既可引发自由基聚合反应，也可引发阳离子聚合反应。例如，可以使用镧盐和有机金属盐类(如二芳基碘镧和三芳基铈盐类)以及阴离子 PF_6^- 和 SbF_6^- 的(环戊二烯基)(芳烃)铁⁺盐类。

当存在两种引发剂时，活化机理可相同或不同。当机理相同时(如热或辐射)，可选择引发剂使活化能差在不同的时间点引发聚合反应。在某些情况下，可能较好的是使阳离子和自由基聚合反应同时发生，例如互穿聚合物网络适用于涂层。不同活化机理的一个实例是自由基聚合反应用 UV 引发剂，而阳离子聚合反应用热活化引发剂。

为了使成品涂层中具有特定的官能度，选择单体和其它组分以赋予所需的性能。例如，现有技术中已知，较高级的丙烯酸酯能用作压敏粘合剂涂层，“碱性”单体(如甲基丙烯酸 N,N-二甲基氨基乙酯或 N,N-二甲基丙烯酰胺)可用作酸性聚合物的底漆，而含氟丙烯酸酯可用作防污涂层。

然而，对于某些用途，需要包括某些共反应低聚物以获得所需的性能。例如，当应用于压敏粘合带中低粘性背胶时，将不同量的 EPO 申请 No. 92.907947.3，公开 No. 583259(Mazurek 等)中揭示的可共聚的聚二有机基硅氧烷(如 ACMAS(丙烯酰氨基酰氨基硅氧烷)和 MAUS(甲基丙烯酰氧脲硅氧烷))、Goldschmidt TegoTM RC 706 丙烯酸酯官能聚二甲基硅氧烷(德国 Essen 的 Goldschmidt AG 有售)等加入组合物中，以获得各种程度的剥离性能。

同样有利的是使用聚乙二醇二丙烯酸酯作为组合物的一部分以赋予成品涂层亲水性。在文献中可发现许多使用活性低聚物(如聚氨酯、聚酯、聚醚、聚硅氧烷等)以赋予涂层耐擦伤性、耐磨性、柔韧性、润滑性、摩擦及其它性能的实例。

5 这些活性低聚物最好对单体/低聚物混合物的电导率和喷涂性没有不利的影响。在某些情况下，低聚物与组合物的其余部份不一定是共反应的，可以使用添加剂，如平光剂、染料、颜料、增塑剂或增粘剂等，或者可以加入非官能的流动性增强剂和润湿剂以提高涂层的美感。这些添加剂最好能溶于组合物，是非挥发性的，且最好对组合物的电导率或固化性能没有不利的影响。

10 本发明的组合物可用如下方法制备：在适宜的容器中将一种或多种可自由基聚合的单体以及任选的一种或多种自由基引发剂混合在一起，这时混合物的电导率不足以用静电辅助设备(即用静电辅助设备连续进行液体涂覆、静电喷涂、电喷涂)施用。可加入一种或多种电导率增强剂和任选的一种或多种离解增强剂以提高电导率，得到一种施用组合物。然后可用所选择的静电辅助设备方法将组合物涂覆在基材上，接着通过暴露于电子束、 γ 射线、可见光、紫外线辐射或加热进行
15 聚合。基材一般具有两个主表面，所述组合物施涂在至少一个主表面的至少一部分上。

本发明的一个实施方案是在基材上的剥离涂料组合物，其中基材包含具有第一面和第二面的背衬，具有两面的粘合剂层，以及剥离层，所述粘合剂层的一面涂覆在所述背衬的第一面上，而剥离层在所述背衬的第二面上，所述剥离层包含
20 聚合的剥离涂料组合物。较好的是将剥离涂料组合物电喷涂在所述背衬的第二面上。当该剥离涂料用于路面标记胶带及其它如此卷绕的基材时，卷绕这些基材使背衬的第一面(如果已经涂有粘合剂，则为粘合剂层)与剥离层接触。

其它的实施方案包括(但不限于)底漆、薄粘合剂、防雾涂料、冰剥离涂料、防污涂料、耐磨涂料、耐用涂料、光散射涂料、硬质涂料、抗污涂料、抗擦伤涂
25 料和消光表面涂料。本领域的技术人员可容易地选择对于各种用途以及涂层厚度选择适宜的单体和添加剂。

适宜的基材包括(但不限于)片材、纤维或成形的物体。可将组合物施涂在适宜的柔性或非柔性背衬材料的至少一个主表面上，然后进行固化。适用的柔性背衬材料包括塑料膜，如聚丙烯、聚乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯、聚酯(如聚对苯二甲酸乙二醇酯)、聚酰亚胺(如 DuPont 的 KaptonTM)、乙酸纤维素和乙基纤维素。
30 背衬也可是具有不规则表面结构(如织造织物、非织造织物、纸)或粗糙表面的结构。因此背衬还可以是由合成或天然物质(如棉、尼龙、人造纤维、玻璃或陶瓷材

料)的线形成的织造织物, 或者它们可以是非织造织物, 如天然或合成纤维或其混合物的气流铺置网, 只要它们不是过于多孔的。由于纸本身具有高多孔性, 因此通常是不适宜的, 除非施涂大于一微米的较稠涂层以抵消渗入纸中。然而, 玻璃纸, 经塑料涂覆或浸渍的纸却是适用的。粗糙表面包括压花或有图案的表面, 或者经颗粒浸渍的树脂, 如磨料颗粒涂覆的(环氧)树脂和玻璃珠涂覆的树脂。此外, 适用的基材可由金属、金属化聚合物膜、陶瓷片材、天然橡胶、合成橡胶、或路面标记胶带形成。

实施例

10 以下实施例说明了本发明的各种具体的特点、优点和其它详细情况。这些实施例中所引用的具体材料和用量以及其它条件和细节不应理解成对本发明范围的不恰当的限制。

溶解度试验

15 用以下方法测定电导率增强剂对于各组合物的溶解度。在室温下将电导率增强剂与透明的单体溶液混合不超过 2 小时制得样品, 然后在搅拌下检验光学透明度。如果含有电导率增强剂的样品不完全透明或不是“真溶液”, 则适度加热该样品(使样品可以用手拿), 然后使其冷却至室温。含有可见的电导率增强剂颗粒的样品被认为是不合格的。

20

粘度测定

在室温下用购自马萨诸塞州 Stoughton 的 Brookfield Engineering Laboratories, Inc.的型号为 DV-II 的 Brookfield 数字式粘度计测定 Brookfield 粘度(单位为厘泊(cp), $1\text{cp} = 1\text{ mPa}\cdot\text{s}$).

25

电导率测定

30 用由两根平行的不锈钢棒作为电极组成的简单电池插入含待测溶液的玻璃瓶中测定溶液的电导率。每根所述棒长约 9 厘米, 直径约为 3 毫米, 以中心间距为 1 厘米隔开, 将两根棒一端嵌入一片绝缘材料(可以是标准的橡胶瓶塞或购自伊利诺斯州芝加哥的 McMaster-Carr 的 Garolite 片)中以保持平行。深度 H 是溶液弯液面相对于棒底部的高度。当棒放入溶液中深度为 H 时, 在棒的两端跨接电势, 电流试图从棒之间流过。溶液、空气和绝缘体提供了对抗电流流过的纯电阻 R。

当棒放入导电性比空气高得多的溶液中深度为 H 时, 此时的有效电阻就是溶液的有效电阻. 例如, 空气的电导率约为 10^{-12} S/m 或 10^{-6} μ S/m, 而绝缘体的电导率还要低得多, 因此对于电导率大于 0.001 μ S/m 的溶液而言, 其电阻 R (精确到 0.1% 以内) 实际上仅由溶液产生. 电阻 R 与几何因数 G 成正比, 而与电导率 σ 成反比, 因此 $G = R\sigma$. G 取决于深度 H 和其它固定参数(如棒之间的间距和棒的直径). 如果将这些固定参数定义为第二几何因数 g , 则 $g = GH$, 其中 g 是由电极结构的具体几何形状决定的常数. 用具有已知电导率 σ_0 的溶液, 当棒放入该溶液中特定的深度 H_0 时给出电阻 R_0 , 由此测定 g 值. 因为 σ_0 是已知的, 而 R_0 可测得, 所以几何因数 G_0 由 $G_0 = R_0\sigma_0$ 确定. 已知 H_0 , 用 $g = G_0H_0$ 确定 g . 因为 g 是常数, $g = G_0H_0 = GH$, 又因为 g 是已知的, 所以对于任何棒电极浸入深度 H 都可确定 G .

为了标定棒电极电池, 用已知电导率的数种盐溶液确定电池常数 g , 所述盐溶液为购自马里兰州 Gaithersburg 的 National Institute of Standards and Technology (NIST) 的标准参考材料(1500、10000 和 50000 μ S/m). 常数 g 在 1500 μ S/m 时约 60 cm/m 至 50,000 μ m 时约 70 cm/m 的范围内变化. 用阻抗分析仪测定甲醇、异丙醇(IPA)和丁酮(MEK)的介电常数时, 调节 g 得到《化学和物理手册》(Handbook of Chemistry and Physics) (CRC Press, Inc., Boca Raton, FL) 中注明的介电常数值. 当用这些 g 值对 IPA、MEK 和甲醇的测得电导率的自然对数作图, 再用 NIST 溶液测得的 g 值对 NIST 溶液值的自然对数作图时, 所有 g 值都落在相同的直线上. 结果选取 $g = 59.45$ cm/m, 它给出精确的电导率为 1000 μ S/m. 使用该 g 值, 所有记录的电导率数据以电导率 1000 μ S/m 为基准, 每偏离十倍偏差约为 10%, 对于低于 1000 μ S/m 的电导率该偏差为负偏差, 而对于高于 1000 μ S/m 的电导率则该偏差为正偏差. 例如, 记录为 100 μ S/m 的电导率实际上偏低约 10%, 记录为 10 μ S/m 的电导率实际上偏低约 20% 等等. 使用 $g = 59.45$ cm/m, 由穿过电池的电阻用公式 $\sigma = g/(HR)$ 确定电导率 σ , 式中 R 是电池插入溶液中深度为 H 时溶液的电阻.

有三种方法可用于测定电阻 R , 从而测得溶液的电导率 σ .

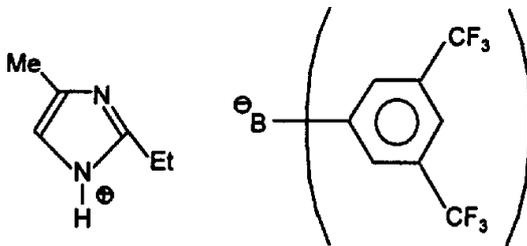
在方法 I 中, 在电池两端并联型号为 4192A 的 Hewlett Packard LF(低频)阻抗分析仪(加利福尼亚州 Palo Alto 的 Hewlett Packard Company), 将棒浸入溶液中深度为 H , 在频率 F 为 100、300、500、700、900 和 1000 千赫(kHz)处记录导纳 Y 和角度 D . 使用该数据通过公式 $\sigma = (gY\cos D)/H$ 计算电导率. 对于方法 I, 也可以通过公式 $\epsilon_r = (gY\sin D)/(2\pi\epsilon_0FH)$ 计算溶液的介电常数 ϵ_r , 其中 ϵ_0 是自由空

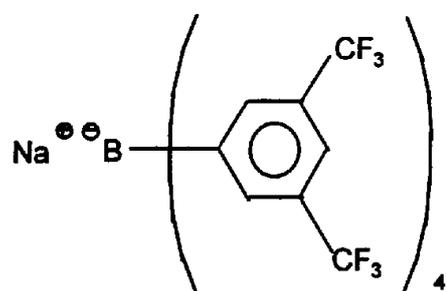
间的电容率(8.85×10^{-12} 法拉/米 (F/m)).

在方法 II 中, 在电池两端并联 BK Precision 型号为 878 的 Universal LCR 计 (伊利诺斯州芝加哥的 BK Precision, Maxtec International Corporation), 将棒浸入溶液中深度为 H , 在频率 F 为 1 kHz 处记录电阻 R . 然后用公式 $\sigma = g/(HR)$ 计算电导率.

在方法 III 中, 将 R_c 为 $1 M\Omega$ 的电阻器、微安计 A 和电键 S 与电池串联. 然后在该串联电路两端并联标准 9 伏干电池. 将该电池浸入溶液中深度为 H , 然后瞬时闭合电键 S , 记录安培计上的初始读数 I_s . 同时记录电极的浸入深度 H . 在方法 III 中, 在与安培计和 R_c 为 $1 M\Omega$ 的标准电阻器串联的电键两端可跨接电池电压 V_b . 当电键闭合时, 测得的 I_c 乘以电阻 R_c 得到电池电压. 然后用该数据通过以下公式计算溶液的电导率:

$$\sigma = g/H \left(\frac{I_c R_c}{I_s} - R_s \right)$$

组分表	
组分	来源
二丙烯酸 1,6-己二醇酯 (1,6-HDDA)	SR 238, Sartomer Company, West Chester, PA
1,10-菲咯啉	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
12-冠-4	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
2-乙基-4-甲基咪唑 HTFPB	WO95/03338(Lamanna 等)
	
2,2'-偶氮二异丁腈 (VAZO™ 64)	DuPont, Wilmington, DE
AA 丙烯酸	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
α,ω -甲基丙烯酰氧脲硅氧烷 (5K MAUS)	3M
硫酸化烷基苯氧基的铵盐的 Alipal EP-110 30%固体	Rhone-Poulenc, Cranbury, NJ

Bu ₄ N C(SO ₂ CF ₃) ₃	WO 95/03338(Lamanna 等)
CGI 1700 光引发剂	Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, NY
Darocur™ 1173	Ciba-Geigy Corporation, Ardsley, NY
DMDO(1,8-二巯基-3,6-二氧辛烷)	Nisso Murazen Chemical, Tokyo, Japan
DVE-3 3,6,9,12-四氧杂十四碳-1,13二烯	GAF ISP Technologies, Wayne, NJ
Ebecryl™ 230(230(二丙烯酸尿酯))	Radcure Specialties, Inc., Atlanta, GA
FOA (C ₇ F ₁₅ CH ₂ OC=OCH=CH ₂)	FC-5165, 3M Company, St. Paul, MN
甲基丙烯酸缩水甘油酯	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
HQ-115 Flurad brand lithium (二)三氟甲烷磺酰胺	3M Company, St. Paul, MN
丙烯酸异辛酯 (IOA)	SR 440, Sartomer Company, West Chester, PA
4-五氟乙基-全氟环己烷磺酸锂	FC98, 3M Company, St. Paul, MN 通过离子交换由(钾盐)转化成锂盐
Li C(SO ₂ CF ₃) ₃	U.S.S.N. 08/558,245 (Lamanna 等)
溴化甲基(三辛酰)铵 (Aliquat™ 336)	Henkel Corporation, Kankakee, IL
Me ₄ NC(SO ₂ CF ₃) ₃	U.S.S.N. 08/558,245 (Lamanna 等)
NaBF ₄	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
NaTFPB 	U.S.S.N. WO95/03338 (Lamanna 等)
NH ₄ BF ₄	Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI
N,N-二甲基丙烯酰胺 (NNDMA)	Jarchem Industries, Inc., Newark, NJ

5K MAUS 的合成

根据欧洲专利申请 No. 92.907947.3 (Mazurek 等)中所列的方法制备所述可自

由基固化的聚二甲基硅氧烷(PDMS).

将分子量为 5,000 的 α,ω -二(3-氨基丙基)PDMS (Leir 等的欧洲专利申请 No. 93.924905.8)大量地与甲基丙烯酸 2-异氰酸根合乙酯本体反应得到 5K MAUS. 最好在稍微冷却的情况下向 PDMS 中逐步加入封端剂(capping agent), 以防止可自由基固化的 PDMS 产物发生聚合.

实施例 1

在室温下混合下列组分制得剥离涂料组合物: 100 份 IOA/1,6-HDDA 的 75/25 的混合物、25pph (parts per hundred) 5K MAUS 和 2pph Darocur 1173. 用方法 II 测定电阻, 结果发现超出了仪器的测量极限. 然后向组合物中加入 0.1 pph HQ-115, 在深度 H = 4 厘米处, 电阻为 397 k Ω (电导率为 37.4 μ S/m). 再加入 0.1pph HQ-115, 电阻降至 233 k Ω (电导率为 63.8 μ S/m).

该实施例表明, 在 1pph 以下, HQ-115 盐能使可 UV 固化的组合物的电导率提高至电喷涂施用所需的范围内.

15

实施例 2

制备实施例 1 的剥离涂覆组合物, 但用 2pph VAZO 64 替代 DarocurTM 1173 作为引发剂. 当向组合物中加入 0.1pph HQ-115 时, 用方法 II 在深度 H = 4 厘米处测得电阻为 331 k Ω (电导率为 44.9 μ S/m). 当再加入 0.1pph HQ-115 时, 电阻降至 206 k Ω (电导率为 72.2 μ S/m).

20

实施例 3

制备实施例 1 的剥离涂覆组合物, 但用 0.03pph 2-乙基-4-甲基咪唑 HTFPB 替代 HQ-115 作为电导率增强剂. 用方法 II 在深度 H = 4 厘米处测得电阻为 378 k Ω (电导率为 39.3 μ S/m).

25

对照例 A

用实施例 3 中所述的方法制备组合物, 但用价格较低的含有无机阴离子作为镧阳离子的抗衡离子的电导率增强剂 AliquatTM336 替代咪唑盐 HTFPB. 加入 1.5pph AliquatTM336 之后, 用方法 II 在深度 H = 4 厘米处测得电阻约为 3M Ω (电导率为 5 μ S/m).

30

如果在组合物中或在施用中只可允许存在最少量的盐, 则使用本发明的电导

率增强剂比无机阴离子的季铵盐更有利。

实施例 4

5 在室温下混合下列组分制得经可 UV 固化的聚氨酯改性的涂料： 50pph IOA、 30pph 1,6-HDDA、 20pph Ebecryl™ 230 和 2pph Darocur 1173。然后加入 0.1 pph HQ-115。该组合物是透明的且可电喷涂的，在深度 H = 4 厘米处，用方法 II 测得电阻为 341 kΩ (电导率为 43.6 μS/m)。

实施例 5

10 在室温下混合下列组分制得可用作含粘合剂的共聚酸的底漆的可电喷涂的单体混合物： 70pph 1,6-HDDA、 30pph 甲基丙烯酸缩水甘油酯和 0.015pph HQ-115。该底漆组合物是透明的，其 Brookfield 粘度约为 5 厘泊。用方法 II 测得深度 H = 4 厘米处的电阻为 342 kΩ (电导率为 43.5 μS/m)。

实施例 6

15 用实施例 4 中所述的方法制备组合物，但将单体比改为 60pph 1,6-HDDA 和 40pph 甲基丙烯酸缩水甘油酯。加入 0.015pph HQ-115，得到透明的组合物，其 Brookfield 粘度约为 7 厘泊。用方法 II 测得深度 H = 4 厘米处的电阻为 264 kΩ (电导率为 56.3 μS/m)。

20

实施例 7

本实施例说明可容易地使单体溶液的电导率适合于所需的施用方法。

25 在室温下混合下组分制得若干份 80 克批料： 76.2 克 IOA/1,6-HDDA 的 75/25 的单体混合物和 3.8 克 5K MAUS。然后向各 80 克批料中加入不同量的 HQ-115。用方法 I 测得下列电导率。

样品编号	HQ-115 的克数	电导率(μS/m)
1	0.024	4.56
2	0.049	5.37
3	0.096	6.88
4	0.19	14.6

实施例 8

将 Alipal EP-110 样品置于烘箱中干燥得到 100 % 的固体物。该干燥的表面活性剂用于降低 IOA 单体溶液的电阻。使用方法 II，在 H=4 厘米处测得纯 IOA 的电阻大于 $10\text{M}\Omega$ 。加入 0.75pph 该表面活性剂，使电阻减小至 $2.0\text{M}\Omega$ (电导率为 $7.4\ \mu\text{S}/\text{m}$)。再加入 0.25pph 表面活性剂，电阻减小至 $939\text{k}\Omega$ (电导率为 $15.8\ \mu\text{S}/\text{m}$)。最后，使表面活性剂在 IOA 中的总浓度达到 2pph，电阻约为 $81\text{k}\Omega$ (电导率为 $183\ \mu\text{S}/\text{m}$)。该实施例表明，表面活性剂可用于提高有机溶液的电导率。

实施例 9

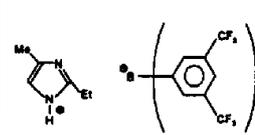
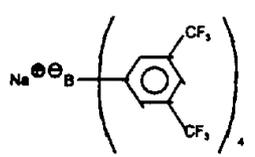
10 在室温下混合下组分制得组合物：100pph IOA/1,6-HDDA 的 75/25 的单体混合物和 0.02pph HQ-115。用方法 II 在 4 厘米处测得电阻为 $4\text{M}\Omega$ (电导率为 $3.7\ \mu\text{S}/\text{m}$)。加入 0.05pph 1,10-菲咯啉，使电阻减小至 $755\text{k}\Omega$ (电导率为 $19.2\ \mu\text{S}/\text{m}$)。因此，极性添加剂(如 1,10-菲咯啉)通过与 Li 离子配合可增强锂盐(电导率增强剂)的离解。

15

实施例 10

该实施例表明使用不同的电导率增强剂使原来基本上非导电性的单体的电导率达到适用于电喷涂施用的电导率范围。一些样品还显示了任选地加入离解增强剂的用途。

20 通过在纯单体中溶解最少量的盐制得样品。如果该盐在室温下不溶解，则使该单体适度加热。然后使该样品在室温下静置约 2 小时，评估其溶解度。丢弃含有不溶(颗粒状)的样品。一旦确定该盐是可溶性时，立即用方法 III 通过测定以微安(μA)表示的电流，即可得到电导率。结果列于下表中：

样品	电导率增强剂	浓度 (pph)	单体	离解增强剂 (pph)	溶解性	H=5cm 处 电流(μ A)	电导率 (μ S/M)
1	无		IOA			0	N/A
2	NaBF ₄	0.07	IOA	无	不溶	0	N/A
3	NH ₄ BF ₄	0.07	IOA	无	不溶	0	N/A
4	2-Et-4-Me-咪唑 ·HTFPB 	0.02	IOA	无	溶	7.4	46.9
5	2-Et-4-Me-咪唑 ·HTFPB	0.03	FOA	无	溶	4.0	9
6	Me ₄ NC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.03	IOA	无	溶	0.2	0.26
7	4-五氟乙基-全氟 环己烷磺酸锂	0.10	IOA	无	溶	0.2	0.26
8	NaTFPB 	0.05	IOA	无	溶	7.7	58.1
9	NaTFPB	0.03	FOA	无	溶	3.8	8.2
10	Bu ₄ NC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.05	IOA	无	溶	2.6	4.6
11	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.06	IOA	无	溶	1.2	1.8
12	LiN(SO ₂ CF ₃) ₂	0.03	FOA	无	溶	0.2	0.26
13	LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.06	IOA	无	溶	4.0	9
14	LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.03	FOA	无	溶	0.5	0.68
15	无		FOA	无		0	N/A
16	Bu ₄ NC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.05	IOA	1pphNNDMA	溶	3.6	7.5
17	LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.06	IOA	1pph12-冠-4	溶	4.8	12.7
18	LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.03	FOA	1pph12-冠-4	溶	2.1	3.5
19	LiC(SO ₂ CF ₃) ₃	0.03	FOA	1pphNNDMA	溶	3.5	7.2

如上所述，纯单体是非导电性的，但一经加入少量本发明的盐类，则电导率增大。对于一些样品，即使使用很低的浓度，该电导率也可达到适宜于电喷涂的范围。许多普通的盐类(如 NaBF_4 或 NH_4BF_4)不溶于这些单体，因此不能提高丙烯酸酯单体溶液的离子的电导率。有些不如电导率增强剂那么有效的盐类可在较高的浓度时使用，或者可以加入离解增强剂，以提高自由离子的浓度。IOA 和 FOA 单体代表极性最小的丙烯酸酯单体。使用较大极性的丙烯酸酯单体只会提高盐的溶解度，因而提高其电导率增强性能。

该实施例也表明，离解增强剂(例如极性单体(如 NNDMA))或碱金属离子配合冠醚可用于提高自由离子浓度以及溶液的电导率。

10

实施例 11

该实施例表明使用在烯-硫醇固化聚合物中的盐类。在室温下混合下列组分制得原批单体混合物：91.15 克 DMDO 和 101.13 克 DVE-3。用方法 III 在深度 $H=4$ 厘米处测得电流为 $0.1\mu\text{A}$ (电导率为 $0.16\mu\text{S/m}$)。

15 (1)向该原批中加入 0.044pph 氟硼酸四丁基铵，测得电流为 $4.0\mu\text{A}$ (电导率为 $11.2\mu\text{S/m}$)。

(2)向该原批中加入 0.048pph $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ ，测得电流为 $1.0\mu\text{A}$ (电导率为 $1.8\mu\text{S/m}$)。

20 实施例 12

在室温下混合 80 克丙烯酸单体(通过将 10 重量%丙烯酸加入至 75/25IOA/1,6-HDDA 单体混合物中而制得)、0.16 克 CGI 1700 光引发剂和 0.12 克作为电导率增强剂的 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 制得粘合剂组合物。使用与美国专利 No. 5,326,598(Seaver 等)和 U.S.S.N. 08/392,108(Seaver 等)中所揭示的类似的方法，用速度为 30fpm(9.14 米/分)的输送带将该组合物电喷涂在聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)片上。

将约 0.3 升剥离涂料组合物放置在小玻璃容器中，用泵(Masterflex™ 型号为 7520-25 的泵传动装置、Micropump™ 型号为 07002-26 的泵压头，两者均购自伊利诺斯州芝加哥的 Cole-Parmer Instrument Co.)抽到喷涂头上。

30 电喷涂的机头模由两个塑料半模组成，当它们放在一起时保持沿模底部 0.508 毫米的出口槽高度。将一块 Porex 型号为 X-4920 的多孔塑料片(Porex Technologies, Fairburn, GA)放入槽中压缩至 1.53 毫米，以保持适宜的压力降，并

使液流均匀。在槽口之下悬吊着金属丝(wire)，在与金属丝大致相同的水平面上平行于该金属丝悬吊着提取机杆(extractor rods)。槽口的宽度为 0.318 米，加上模端盖的另外 0.0127 米，产生了一段 0.33 米的用涂料溶液润湿的金属丝。将该 0.33 米的宽度用于物料平衡方程来计算在任何限定的载片速度(web speed)下得到所需的涂覆厚度所要求的流量。该金属丝的直径为 1.59 毫米，放置在离槽口 0.889 毫米处。提取机杆的直径均为 6.35 毫米，放置在金属丝上方 11.1 毫米的两侧以及接地的金属涂覆鼓(直径为 0.508 米，宽 0.61 米)的上方 0.12 米处。

用购自 3M 公司的封盒胶带将 PMMA 片粘附于厚度为 36 μm 的聚酯载片(3M 公司有售)。载片速度对于每个相应的样品都保持固定在下列速率上，调节泵产生下列涂覆高度或涂层厚度。

在涂覆过程中，用电晕器(corotron)使载片在涂覆鼓上带电，该电晕器包含一个由内径(ID)为 72 毫米的铝管制得的半月形接地导体和一根直径为 60 微米的导线，该导线与正电源(购自 Glassman High Voltage, Inc., Whitehouse Station, NJ 的型号为 PS/WG-10P30-DM)连接。调节电晕器电压使其始终向聚酯载片充电至相对于接地的涂覆鼓为 1000 伏特的电势。

将 30 kV 的 Glassman 负电源(型号为 PS/WG-50N6-DM, Glassman High Voltage, Inc.)与喷涂头导线连接。提取机电极保持接地电势。

当产生涂料流并施加高电压时，在槽口之下的长 0.33 米的湿润金属丝上形成液丝。瑞利喷射器使液丝破裂，产生了带负电的液滴雾，它们被带正电的载片所吸引。

涂覆之后，将第二片 PMMA 放置在第一片涂有粘合剂的一面上，将两片“夹层”在高强度紫外线下照射使其聚合。该紫外线处理机(购自 GEO AETEK International, Plainfield, IL)由在用氮气惰性的气体吹扫室内两束中压汞蒸气紫外线组成。每束紫外线的功率设定为 125 瓦特/英寸(4.9 千瓦/米)。两片牢固地粘合在一起。

实施例 13

在室温下混合 100 克含 12 份 Ebecryl 230、0.025 份 HQ-115 和 2 份 Darocur 1173 的 IOA/AA(单体比为 90/10)制得组合物，如实施例 12 所述将该组合物电喷涂在 1.5 密耳(38.1 微米)的聚酯衬料上形成厚度为 4 微米的涂层。该组合物以 25fpm(14.1 米/分)的速度涂覆，并用功率设置在 200 瓦特/英寸(7.87 千瓦/米)的高强度紫外灯固化。总的固化能量约为 124 毫焦/平方厘米。固化的组合物形成 4 微

米厚的压敏粘合剂。

对本领域的技术人员来说，对本发明作各种不脱离本发明范围和精神的改进和变化是显而易见的，因此应该理解，本发明不限于文中所给出的说明性实例。