



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102781921 B

(45) 授权公告日 2015.08.12

(21) 申请号 201080041446.9

(22) 申请日 2010.08.26

(30) 优先权数据

61/237,992 2009.08.28 US

61/289,169 2009.12.22 US

61/360,185 2010.06.30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012.03.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/046720 2010.08.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/025847 EN 2011.03.03

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 王一中 乔尔·D·奥克斯曼

拉里·R·克列普斯基 朱培旺

凯文·M·莱万多夫斯基

布赖恩·N·霍姆斯

理查德·L·塞弗伦斯

约瑟夫·D·鲁尔 托马斯·P·克伦

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

代理人 丁业平 金小芳

(51) Int. Cl.

C07D 233/58(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2007/076979 A1, 2007.07.12, 说明书第 1 页第 1 行至第 70 页第 12 行.

WO 2006/088571 A1, 2006.08.24, 说明书第 1 页第 1 行至第 41 页第 8 行.

WO 03/068784 A2, 2003.08.21, 说明书第 1 页第 1 行至第 47 页第 5 行.

审查员 于冶萍

权利要求书2页 说明书33页

(54) 发明名称

包含可聚合离子液体混合物的组合物和制品及固化方法

(57) 摘要

本发明描述了包含至少一种可聚合(例如可自由基聚合)的离子液体与至少一种其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物的混合物的可固化组合物。所述可聚合离子液体的特征在于空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.70。本发明还描述了由这样的可固化组合物制得的制品以及由这样的可固化组合物制备制品的方法。还描述了一种单官能可聚合离子液体,其包含不可聚合的取代的咪唑鎓阳离子基团和可聚合的磺酸根阴离子。

1. 一种可固化组合物,所述可固化组合物包含至少 30 重量%的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.70 的多官能可聚合离子液体,其中,

i) 所述多官能可聚合离子液体包含阴离子和至少两个可自由基聚合的基团,所述可自由基聚合的基团通过二价连接基团连接至阳离子基团,所述二价连接基团包括一个或多个选自酰胺、氨基甲酸酯、脲或酯的键;或者

ii) 所述多官能可聚合离子液体包含阴离子以及取代的铵或磷阳离子,其中所述阴离子和阳离子各自包含可自由基聚合的基团,并且至少一个可自由基聚合的基团选自(甲基)丙烯酰基或乙烯基醚;和

至少 10 重量%的至少一种其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物,所述其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物的空气固化-氮气固化放热比率不高于 0.50。

2. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物还包含单官能可聚合离子液体。

3. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.75。

4. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.80。

5. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.85。

6. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.90。

7. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体的空气固化-氮气固化放热比率至少为 0.95。

8. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物的空气固化-氮气固化放热比率不高于 0.25。

9. 根据权利要求 1 所述的可固化组合物,其中所述空气固化-氮气固化放热比率不高于 0.50 的烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物以总的有机树脂组合物的至少 25 重量%的量存在。

10. 根据权利要求 9 所述的可固化组合物,其中所述空气固化-氮气固化放热比率不高于 0.50 的烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物以总的有机树脂组合物的至多 65 重量%的量存在。

11. 根据权利要求 10 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体以所述可固化组合物的 35 重量%到 50 重量%的量存在。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物无填料。

13. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物包含填料。

14. 根据权利要求 13 所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物包含无机纳米粒子。

15. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物包含引

发剂。

16. 根据权利要求 15 所述的可固化组合物,其中所述可固化组合物包含光引发剂。

17. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体包含取代的铵阳离子基团。

18. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体包含磺酸根阴离子。

19. 根据权利要求 1-11 所述的可固化组合物,其中所述可聚合离子液体包含芳族羧酸根阴离子。

20. 一种制品,所述制品包含固化的根据权利要求 1-11 中任一项所述的组合物。

21. 一种制品,所述制品包括基材和布置在所述基材的表面上且固化的根据权利要求 1-11 中任一项所述的涂料组合物。

22. 一种制备制品的方法,所述方法包括:

提供根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物;

以与模具接触的方式浇铸所述可固化组合物;和

固化所述组合物。

23. 一种涂布可固化组合物的方法,所述方法包括:

提供根据权利要求 1-11 中任一项所述的可固化组合物;

向基材施加所述组合物;和

固化所述组合物。

24. 根据权利要求 23 所述的方法,其中所述方法还包括向所述基材施加底漆。

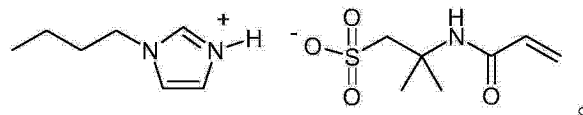
25. 根据权利要求 24 所述的方法,其中所述底漆包含可聚合离子液体。

26. 根据权利要求 22-23 中任一项所述的方法,其中使所述组合物在空气中固化。

27. 根据权利要求 2 所述的可固化组合物,其中所述单官能可聚合离子液体包含不可聚合的取代的咪唑~~鎓~~阳离子基团和可聚合的磺酸根阴离子。

28. 根据权利要求 27 所述的可固化组合物,其中所述可聚合的磺酸根阴离子为非氟化的。

29. 根据权利要求 28 所述的可固化组合物,其中所述单官能可聚合离子液体具有下式:



## 包含可聚合离子液体混合物的组合物和制品及固化方法

### 背景技术

[0001] 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个是有机且离子中的一个具有离域电荷。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使得这样的材料以液体存在。例如, 氯化钠, 一种典型的离子盐, 熔点为约 800°C, 而离子液体 N- 甲基咪唑鎓氯化物的熔点为约 75°C。

[0002] 离子液体通常包含与无机阴离子耦合的有机阳离子, 例如取代的铵或含氮杂环, 例如取代的咪唑鎓。但其中阳离子和阴离子均是有机物质也已见描述。当离子液体包含至少一个可聚合基团时, 这样的离子液体为可聚合离子液体 (“PIL”)。

### 发明内容

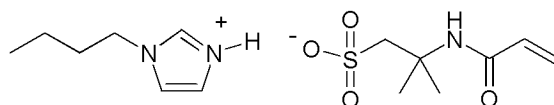
[0003] 本发明描述了包含至少一种可聚合 (例如可自由基聚合) 的离子液体与至少一种其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物的混合物的可固化组合物。所述可聚合离子液体的特征在于空气固化 - 氮气固化放热比率至少为 0.70。在一些实施例中, 所述可聚合离子液体的空气固化 - 氮气固化放热比率至少为 0.75、0.80、0.85、0.90 或 0.95。所述其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物通常具有显著较低的空气固化 - 氮气固化放热比率, 例如不高于约 0.50。所述可固化组合物通常包含引发剂, 例如光引发剂。

[0004] 所述可聚合离子液体的存在将改善组合物的固化, 尤其是在存在氧气 (例如空气) 而未用如氮气的气体惰性的情况下或在不透氧的膜之间固化时。所述其他烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物的存在可通过阻碍例如贮存过程中非预期的聚合而改善所述可聚合离子液体的稳定性。所述可聚合离子液体的存在还可改善可聚合组合物的固化速度, 可减少量的引发剂和 / 或需要降低的光强度而在氧气的存在下有效地固化。这可以以更快、更低成本的组合物和方法提供固化的 (例如涂层) 材料。

[0005] 在一些有利的实施例中, 所述可固化组合物任选与单官能可聚合离子液体组合地包含含有至少两个烯键式不饱和基团的多官能可聚合离子液体。一种有利的多官能可聚合离子液体包含至少两个烯键式不饱和基团, 所述烯键式不饱和基团各自经由二价非亚烷基连接基团与阳离子基团相连。其他有利的多官能可聚合离子液体包含可聚合的阴离子和可聚合的阳离子。在一个实施例中, 可聚合的阳离子包含芳族部分。在另一实施例中, 可聚合的阴离子包含芳族部分, 例如芳族羧酸根阴离子。

[0006] 在另一实施例中, 描述了一种单官能可聚合离子液体, 其包含不可聚合的咪唑鎓阳离子和 (例如无氟化的) 磺酸根阴离子, 例如

[0007]



[0008] 在其他实施例中, 描述了制品如涂布基材, 所述涂布基材包含基材和在所述基材的表面上的本文中所述组合物的固化的涂层。

[0009] 在其他实施例中,描述了自本文中所述的可固化组合物制备制品的方法。

### 具体实施方式

[0010] 本文所用的“可硬化的”描述的是可通过加热引起聚合和 / 或交联、通过用光化辐射照射引起聚合和 / 或交联、和 / 或通过混合一种或多种组分引起聚合和 / 或交联而固化 (例如聚合或交联) 的材料或组合物。“混合”可例如通过合并两个或更多个部分并混合形成均匀的组合物来实现。或者,两个或更多个部分可以作为单独层来提供,所述单独层在界面处相互混合 (如自发地或在施加剪切应力时) 以引发聚合。

[0011] 本文所用的“硬化的”指已被固化 (例如聚合或交联) 的材料或组合物。

[0012] 本文所用术语“(甲基)丙烯酸酯”是对丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯或其组合的简写形式;“(甲基)丙烯酸”是对丙烯酸、甲基丙烯酸或其组合的简写形式;“(甲基)丙烯酰”是对丙烯酰、甲基丙烯酰或其组合的简写形式。本文所用的“一个”、“该”、“至少一个”和“一个或多个”可以互换使用。

[0013] 除非另外指明,否则“烷基”包括直链、支链和环状烷基基团并包括未取代和取代的烷基基团。除非另外指明,否则所述烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。本文所使用的“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等。除非另外指明,否则烷基基团可为一价或多价的。

[0014] 除非另外指明,否则“杂烷基”包括具有一个或多个独立地选自 S、O 和 N 的杂原子的直链、支链和环状烷基基团,所述烷基基团包括未取代和取代的烷基基团。除非另外指明,否则杂烷基基团通常包含 1 至 20 个碳原子。“杂烷基”是下文中所述的“包含一个或多个 S、N、O、P 或 Si 原子的烃基”的子集。本文所使用的“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等。除非另外指明,否则杂烷基基团可为一价或多价的。

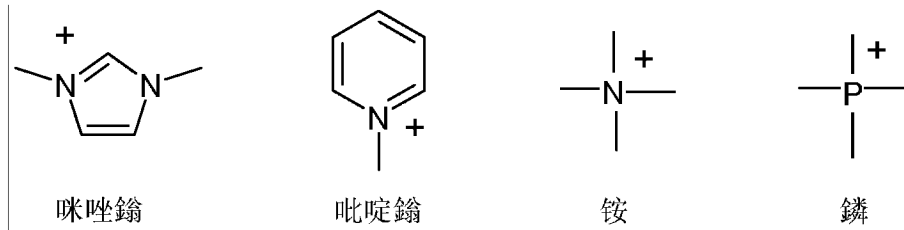
[0015] 除非另外指明,否则“芳族基团”或“芳族部分”包含 6-18 个环原子并可包含任选的稠环,所述稠环可以是取代的或未取代的。芳族基团的实例包括苯基、萘基、联苯、菲基和蒽基。芳族基团可任选地包含 1-3 个杂原子如氮、氧或硫并可包含稠环。具有杂原子的芳族基团的实例包括吡啶基、呋喃基、吡咯基、噻吩基、噻唑基、噁唑基、咪唑基、吡啶基、苯并呋喃基和苯并噻唑基。除非另外指明,否则芳族基团可以是单价或多价的。

[0016] 另外,本文通过端点表述的数值范围包括该范围内的所有数值 (如 1-5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4、5 等)。

[0017] 本发明描述了各种包含可聚合离子液体的可固化组合物,所述可聚合离子液体包含弱配位的阳离子和阴离子。这样的可聚合离子液体的熔点 ( $T_m$ ) 在约 100°C 以下。这些化合物的熔点更优选地在约 60°C、50°C、40°C 或 30°C 以下,最优选在约 25°C 以下,以方便在或不在组合物中溶剂载体的帮助下用于如本文中所述的各种可聚合组合物中。熔点在 25°C 以下的可聚合离子液体在环境温度下为液体。随着可聚合离子液体的分子量增大,粘度可能增加。在一些实施例中,可聚合离子液体的分子量低于 1000 克 / 摩尔。

[0018] 合适的阳离子基团 (也称鎓盐) 包括取代的铵盐、取代的磷盐、取代的吡啶鎓盐和取代的咪唑鎓盐。这类鎓盐的阳离子的结构示意图如下:

[0019]



[0020] 其他阳离子基团包括吡啶鎓、吡咯烷鎓和胆碱鎓。

[0021] 阴离子可以是有机或无机的，通常为单价阴离子，即电荷为  $-1$ 。可用于本发明的阴离子的示例性实例包括各种有机阴离子如羧酸根 ( $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2^-$ 、 $\text{ArCO}_2^-$ )、硫酸根 ( $\text{HSO}_4^-$ 、 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )、磺酸根 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3^-$ )、甲苯磺酸根和含氟有机物 ( $\text{CF}_3\text{SO}_4^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ 、 $\text{CF}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{F}_4\text{SO}_3^-$ 、四(五氟苯基)硼酸根)。

[0022] 在一些实施例中，描述了可固化的（例如牙科用）组合物，其包含可聚合离子液体，所述可聚合离子液体包含芳族羧酸根阴离子  $\text{ArCO}_2^-$ 。这样的可聚合离子液体可包含可聚合（例如可自由基聚合）的阴离子、可聚合（例如可自由基聚合）的阳离子、或可聚合（例如可自由基聚合）的阴离子和可聚合（例如可自由基聚合）的阳离子二者。在一些实施例中，阳离子为取代的铵、鎂或咪唑鎓阳离子。

[0023] 作为替代方案，阴离子可以是无机阴离子如  $\text{ClO}_4^-$ 、含氟无机物  $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$  和卤离子 ( $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ )。在一些实施例中，阴离子优选是有机阴离子如磺酸根。有机阴离子可以是非卤化的，其适于提供无卤素的（例如牙科用）组合物。在一些实施例中，（例如磺酸根）阴离子是非氟化的且没有芳族取代基。此外，在一些实施例中，阴离子没有烯键式不饱和基团并因此是不可聚合的阴离子。在其他实施例中，有机阴离子是可聚合的。

[0024] 可聚合基团为烯键式不饱和的端部可聚合基团。烯键式不饱和基团优选可自由基聚合的基团，包括（甲基）丙烯酸基如（甲基）丙烯酰胺 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCON}-$  和  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CON}-$ ) 以及（甲基）丙烯酸酯 ( $\text{CH}_2\text{CHCOO}-$  和  $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}-$ )。其他烯键式不饱和可聚合（例如可自由基聚合）的基团包括乙烯基 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$ )，所述乙烯基包括乙烯基醚 ( $\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}-$ )。在组合物中，甲基丙烯酸酯官能鎂盐通常比丙烯酸酯鎂盐优选，因为其具有较慢的固化速率。

[0025] 可聚合离子液体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形成（例如牙科用）制品如牙冠中之时在所述可固化的组合物中是基本未聚合的。因此，固化时，所述可固化的组合物经由所述（例如多官能）可聚合离子液体的烯键式不饱和基团的聚合而硬化。这样的固化通常导致永久性粘结。例如，当可固化的组合物为粘合剂时，在不损坏基材的情况下，粘结的基材通常不能分离。

[0026] 在一些有利的实施例中，可聚合离子液体具有足够低的粘度，以致其充当活性稀释剂。在这样的实施例中，组合物可有利地基本上不含溶剂，尤其是有机溶剂。这可通过减少或消除固化前对组合物的干燥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。

[0027] 在一些实施例中，可聚合离子液体是单官能的，具有一个可聚合的烯键式不饱和基团。可将单官能可聚合离子液体与常规的多官能烯键式不饱和（例如（甲基）丙烯酸

酯) 单体组合以增强固化, 由此使表面残留物的形成最小化, 表面残留物据猜测为可固化组合物的氧固化抑制所致。

[0028] 在其他实施例中, 可聚合离子液体是多官能的, 通常包含两个或三个可聚合基团。例如, 在一些实施例中, 可聚合离子液体可包含可聚合的阳离子和可聚合的阴离子。在其他实施例中, 本文中所述多官能可聚合离子液体的特征可在于具有多官能阳离子, 两个、三个或更多个可聚合基团与同一阳离子基团相连。

[0029] 在一些实施例中, 可聚合离子液体为包含至少一种多官能可聚合离子液体和至少一种单官能可聚合离子液体的混合物。

[0030] 可聚合离子液体通常与其他常规的 (例如 (甲基) 丙烯酸酯) 烯键式不饱和单体、低聚物或聚合物组合地使用。“其他”指不为可聚合离子液体的烯键式不饱和单体。虽然常规单体是可聚合的且许多在 25°C 下为液体, 但常规单体通常是非离子的, 没有阳离子和阴离子。

[0031] 已发现, 可使用可聚合离子液体代替例如可固化 (例如牙科用) 组合物中常用的常规可硬化 (甲基) 丙烯酸酯单体如甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA)、二甲基丙烯酸三甘醇酯 (TEGDMA) 和 2,2-双[4-(2-羟基-3-甲酰氧基丙氧基) 苯基] 丙烷 (BisGMA)。这样的实施例适于提供不含衍生自双酚 A 的单体 (例如 BisGMA) 的牙科用组合物。

[0032] 优选的 (例如多官能) 可聚合离子液体具有高的空气固化-氮气固化放热比率, 所述比率可通过光差扫描量热法 (光 DSC) 按实例中描述的测试方法测得。空气固化-氮气固化比率通常至少为 0.70 或 0.75。在优选的实施例中, 空气固化-氮气固化放热比率通常至少为 0.80、0.85、0.90 或 0.95。对于其中可聚合离子液体的空气固化-氮气固化比率足够高的实施例, 可聚合离子液体可有利地在空气 (即富氧环境) 中基本完全固化而不是需要在无氧的情况下固化。

[0033] 完全固化的 (即硬化的) 可聚合离子液体在 25°C 下为固体并基本上没有未固化的可聚合离子液体。当存在显著的未固化可聚合离子液体时, 其通常导致具有“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。这将提供减少可提取物及此外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”单体层的需要的益处。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离子液体的量低于固化组合物的 10 重量%, 更优选低于 5 重量%, 最优选低于 1 重量%。

[0034] 常规 (甲基) 丙烯酸酯单体的空气固化-氮气固化放热比率通常不大于 0.50、0.40、0.35、0.20 或 0.25 或更低。例如, 已发现 TEGMA 的空气固化-氮气固化放热比率为约 0.36; 而已发现 HEMA 的空气固化-氮气固化放热比率低于 0.25。虽然常规 (甲基) 丙烯酸酯单体、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) 可聚合离子液体的引入可充分提高混合物的空气固化-氮气固化放热, 使得混合物可有利地在空气中基本完全固化。对于其中组合物待在空气中固化且多官能可聚合离子液体与另一具有较低的空气固化-氮气固化放热比率的可聚合 (甲基) 丙烯酸酯组分组合的实施例, 本文中所述 (例如多官能) 可聚合离子液体的空气-氧气固化放热比率优选至少为 0.85、0.90 或 0.95。

[0035] 具有高的空气固化-氮气固化放热比率的(例如多官能)可聚合离子液体的总浓度通常为无填料组合物(除无机填料外的整个可聚合有机组合物)的至少 30 重量%、优选至少 40 重量%。在此实施例中,其他烯键式不饱和(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%。

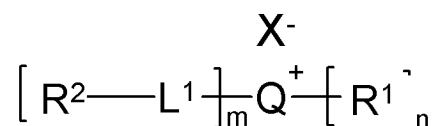
[0036] 虽然具有高的空气-氧气固化比率的(例如多官能)可聚合离子液体的存在如刚才所述对固化有利,但其他常规(甲基)丙烯酸酯单体的存在也可通过阻碍例如贮存过程中非预期的聚合来改善(例如光)固化之前的稳定性而有利于(例如多官能)可聚合离子液体。这适于提供单组分可固化涂层组合物。因此,在至少一些有利的实施例中,其他烯键式不饱和(例如(甲基)丙烯酸酯)单体、低聚物的量通常为无填料组合物的至少 21 重量%、22 重量%、23 重量%、24 重量%或 25 重量%。因此,具有高的空气-氧气固化比率的(例如多官能)可聚合离子液体的浓度低于 80 重量%。通常,优选使其他烯键式不饱和(例如(甲基)丙烯酸酯)单体、低聚物的浓度最大化,前提条件是混合物的空气-氧气固化比率至少为 0.75,优选至少为 0.80、0.85、0.90 或更高。取决于其他烯键式不饱和(例如(甲基)丙烯酸酯)单体、低聚物的选择,当具有高的空气-氧气固化比率的(例如多官能)可聚合离子液体的浓度为至少约 35 重量%、40 重量%或 45 重量%时,这可同时达到。对于其中所述其他烯键式不饱和单体、低聚物和聚合物的空气-氧气固化放热为约 0.25 或更低的实施例,可聚合离子液体的浓度优选至少为 50 重量%、55 重量%或 60 重量%。

[0037] 在一些有利的实施例中,可固化组合物包含新的可聚合离子液体类别或新的可聚合离子液体物质。

[0038] 在一些有利的实施例中,可固化组合物包含多官能阳离子,具有两个或更多个可聚合基团,所述可聚合基团各自经由二价非亚烷基连接基团与同一阳离子基团相连。这样的多官能可聚合离子液体进一步描述在标题为“OPTICAL DEVICE WITH ANTISTATIC COATING”的美国临时申请序列号 61/237,992 和标题为“POLYMERIZABLE IONIC LIQUID COMPRISING MULTIFUNCTIONAL CATION AND ANTISTATIC COATINGS”的美国临时申请序列号 61/289,072 中;所述美国申请通过引用方式并入本文中。本文所用的连接基团指(例如单个)阳离子与烯键式不饱和端基之间的原子链的全体。虽然连接基团可以并经常包含例如 1-4 个碳原子的低级亚烷基链段,但连接基团还在碳主链内包含其他原子和/或在(例如碳)主链上包含其他侧基。最通常的是,连接基团包含杂原子如硫、氧或氮,更通常是氧或氮。连接基团可包含键如酰胺(-CONR-)或醚(-COC-)键,更通常是氨基甲酸酯(-ROCONR-)、脲(-RNCONR-)或酯键(-COOR-);其中 R 为 1-4 个碳原子的低级烷基。

[0039] 对于其中阳离子为铵或磷的实施例,可聚合离子液体可具有通式:

[0040]



[0041] 其中:

[0042] Q 为氮或磷;

[0043] R<sup>1</sup>独立地为氢、烷基、芳基、烷芳基或它们的组合;



[0044]  $R^2$ 独立地为烯键式不饱和基团；

[0045]  $L^1$ 独立地为连接基团,前提条件是连接基团中的至少两个不为亚烷基连接基团；

[0046]  $m$ 为2至4的整数；

[0047]  $n$ 为0至2的整数；

[0048] 且  $m+n = 4$  ;和

[0049]  $X$ 为阴离子。

[0050] 连接基团  $L^1$ 中的至少两个优选为包含一个或多个杂原子如氮、氧或硫的连接基团。在有利的实施例中,连接基团  $L^1$ 中的至少两个包含氮或氧杂原子,例如包含酰胺、脲、醚、氨基甲酸酯或酯键的连接基团。连接基团可包含超过一个这样的键。

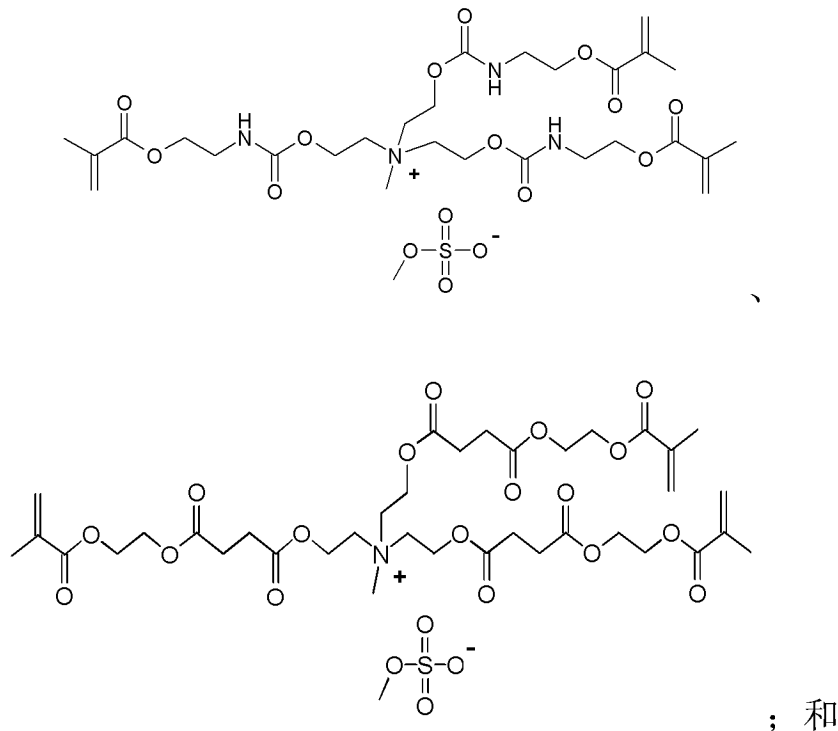
[0051] 虽然与各个连接基团相连的各个端部烯键式不饱和基团  $R^2$ 可包含不同的烯键式不饱和基团,但端部烯键式不饱和基团  $R^2$ 通常为相同的烯键式不饱和可聚合基团,例如相同的乙烯基、(甲基)丙烯酰胺或(甲基)丙烯酸酯基团。

[0052] 在一些实施例中, $m$ 为3,因此,可聚合离子液体为三官能(例如三(甲基)丙烯酸酯)可聚合离子液体。在其他实施例中, $m$ 为2,因此,可聚合离子液体为二官能(例如二(甲基)丙烯酸酯)可聚合离子液体。

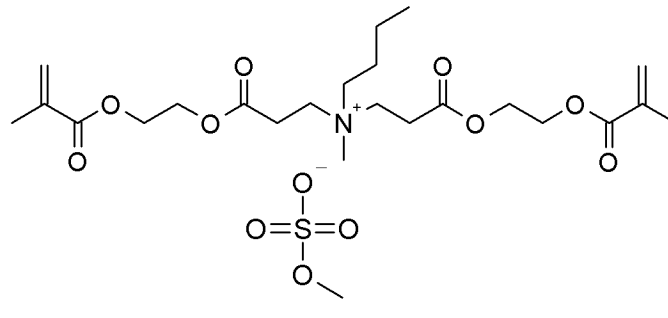
[0053] 在一些实施例中, $n$ 至少为1。 $R^1$ 通常为氢或1-4个碳原子的直链低级烷基。但  $R^1$ 可任选地为支链的或包含环状结构。 $R^1$ 可任选地包含磷、卤素、或一种或多种杂原子如氮、氧或硫。

[0054] 其中阳离子为铵的优选可聚合离子物质包括：

[0055]



[0056]



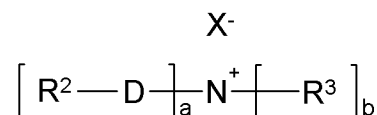
[0057] 如前面所描述的,刚才描述的这些物质可包含各种其他阴离子。

[0058] 当这样的可聚合离子液体被用在抗静电涂料中时,可聚合离子液体(即盐)可以 1-99.5%、优选 10-60%、更优选 30-50% 的重量百分数存在于抗静电层中。对于此实施例,丙烯酰基官能可聚合离子液体比甲基丙烯酰基可聚合离子液体优选,因为丙烯酰基官能可聚合离子液体具有更快和更程度的固化。

[0059] 在其他实施例中,可聚合的组合物包含具有可聚合的阳离子和可聚合的阴离子的离子液体。在一个实施例中,可聚合的阳离子包含芳族部分。可聚合的阴离子优选羧酸根阴离子如芳族羧酸根阴离子。

[0060] 这样的可聚合离子液体可包含取代的铵阳离子。可聚合离子液体可具有通式:

[0061]



[0062] 其中

[0063]  $R^3$  独立地为氢或 C2-C8 烷基;

[0064]  $R^2$  为烯键式不饱和基团;

[0065] D 为包含芳族部分的二价连接基团;

[0066] a 为 1-4;

[0067] b 为 0-3;

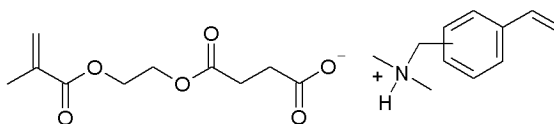
[0068]  $a+b = 4$ ; 和

[0069]  $X^-$  为包含至少一个烯键式不饱和基团的有机阳离子。

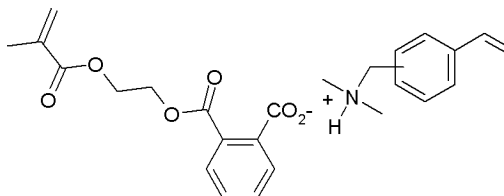
[0070] 所述烯键式不饱和基团可以是乙烯基。

[0071] 一些示例性物质包括

[0072]



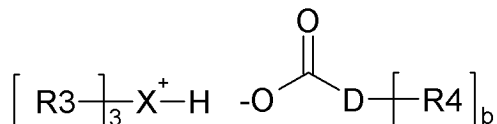
和



[0073] 在另一有利的实施例中,可聚合组合物包含具有芳族羧酸根阴离子的可聚合离子液体。

[0074] 这样的可聚合(例如可自由基聚合)的离子液体可具有通式:

[0075]



[0076] 其中

[0077] X 为氮或磷;

[0078] R3 和 R4 独立地为烷基或杂烷基,且至少一个 R3 或 R4 包含可自由基聚合的基团;

[0079] D 包含芳族部分并任选地在羧酸根端基和芳族部分之间包含连接基团和/或任选地在芳族部分和 R4 之间包含连接基团;和

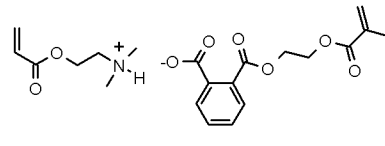
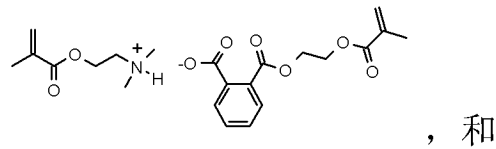
[0080] b 为 0-2。

[0081] 可自由基聚合的基团优选为(甲基)丙烯酸酯基团。D 的芳族部分通常包含一个、两个或三个芳环,所述芳环任选稠合的,例如在邻苯二甲酸酯或源自联苯或三苯基化合物的芳环的情况下。

[0082] 在一些实施例中,取代的(例如铵)阳离子和芳族羧酸根阴离子各自包含至少一个可自由基聚合的基团,例如(甲基)丙烯酸酯基团。在一些实施例中,两个 R3 为烷基,一个 R3 基团包含(甲基)丙烯酸酯基团。在另一实施例中,两个 R3 为烷基,一个 R3 基团包含芳族(例如苯基)(甲基)丙烯酸酯基团。R3 的烷基基团通常包含至少一个碳原子(例如甲基)且不超过 8 个或不超过 6 个或不超过 4 个碳原子。连接基团通常如前所述存在于端部可聚合(例如可自由基聚合)的(甲基)丙烯酸酯基团和(例如铵)阳离子(X<sup>m+</sup>)之间。D 可在(例如苯基)芳族基团和端部(甲基)丙烯酸酯基团之间包含二价(例如酯)连接基团。

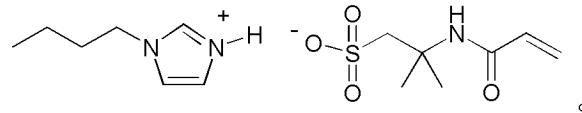
[0083] 这样的可自由基聚合的离子液体的实例包括:

[0084]



[0085] 在另一有利的实施例中,组合物包含单官能可聚合离子液体,所述单官能可聚合离子液体包含不可聚合的阳离子如取代的咪唑鎓阳离子和可聚合的阴离子。咪唑鎓阳离子通常被一个或两个具有 1-4 个碳原子的低级烷基基团所取代。阴离子优选(例如非氟化的)磺酸根阴离子。一种有利的物质为

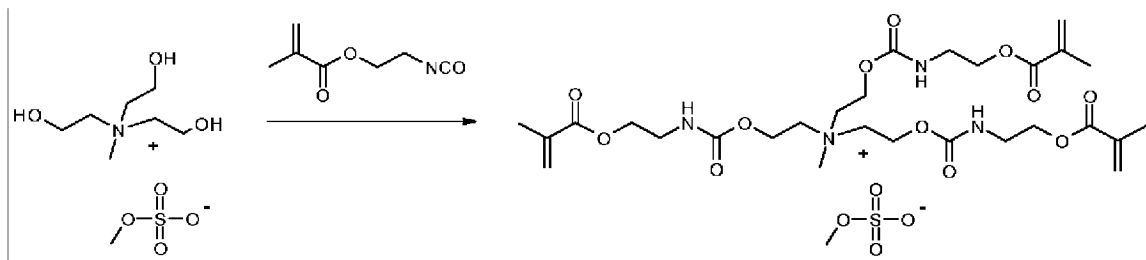
[0086]



[0087] 如前面所描述的,本文中所述的物质可包含各种其他阴离子。

[0088] 本文中所述的可聚合离子液体可通过若干方法制得。一种方法包括羟基官能离子前体与可聚合异氰酸酯反应,例如下面的反应图式所示:

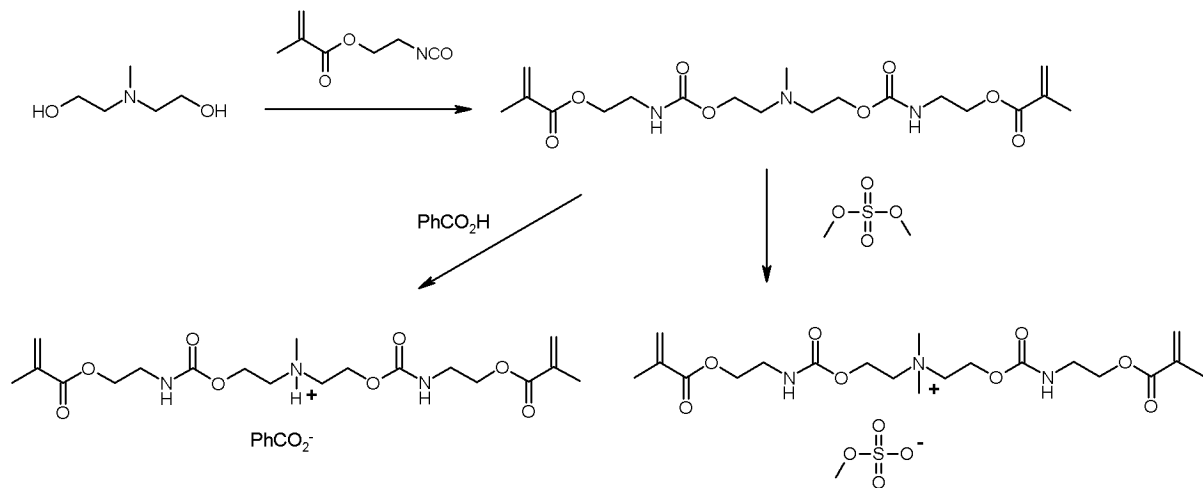
[0089]



[0090] 市售起始原料包括可从 BASF 获得的三-(2-羟乙基)-甲基硫酸甲酯铵盐 (BASICONIC FS01)、二乙醇胺盐酸盐、2-氨基-1,3-丙二醇盐酸盐和三(羟甲基)氨基甲烷盐酸盐。离子产物可利用如“Ionic Liquids”, Meindersma, G.、W., Maase, M. 和 De Haan, A. B., Ullmann 的 Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007 中所述的阴离子置换作用进一步反应以交换阴离子。

[0091] 另一方法包括羟基官能胺前体与可聚合异氰酸酯反应、然后是烷基化或酸化,例如下面的反应图式所示:

[0092]

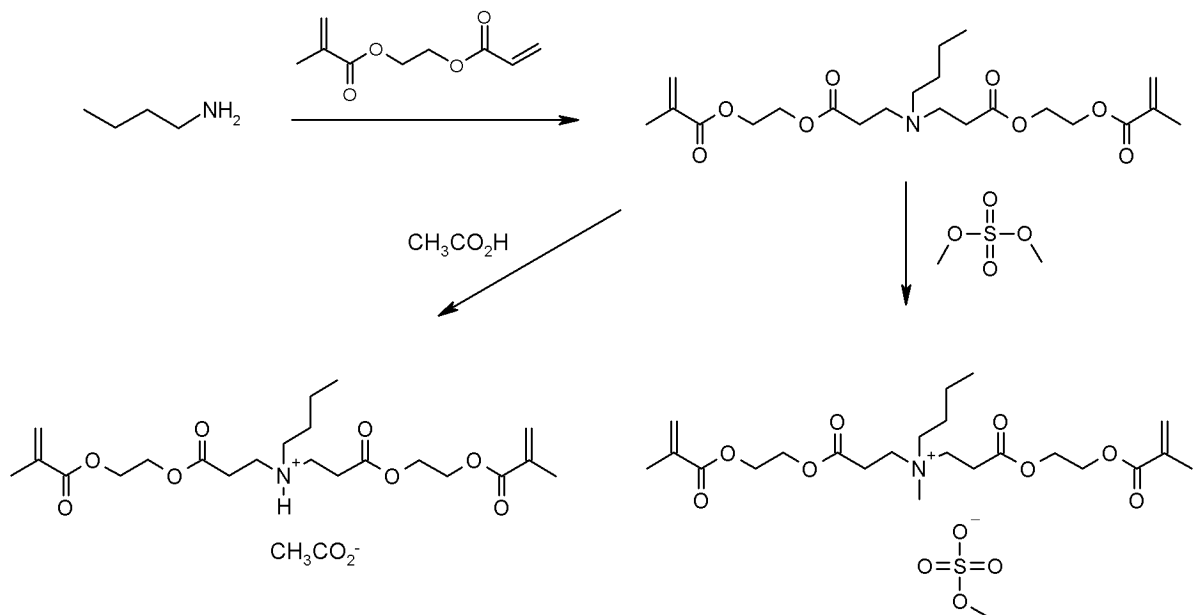


[0093] 市售起始原料包括二乙醇胺、二异丙醇胺、N-甲基二乙醇胺、N-乙基二乙醇胺、N-丁基二乙醇胺、三乙醇胺、1-[N,N-双(2-羟乙基)-氨基]-2-丙醇、三异丙醇胺、3-氨基-1,2-丙二醇、3-(二甲基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二乙基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二丙基氨基)-1,2-丙二醇、3-(二异丙基氨基)-1,2-丙二醇、2-氨基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-乙基-1,3-丙二醇、2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇、三(羟甲基)氨基甲烷、双(2-羟乙基)氨基-三(羟甲基)甲烷、2,2-双(羟甲基)-2,2',2''-次氨基三乙醇、N,N'-双(2-羟乙基)-乙二胺、N-N'-N'-四(2-羟丙基)-乙二胺、1,3-双[三(羟甲基)-甲基氨基]丙烷、3-吡咯烷基-1,2-丙二醇、3-哌啶基-1,2-丙二醇和1,4-双(2-羟乙基)-哌嗪。

[0094] 可用的烷基化剂包括卤代烷、硫酸酯和磷酸酯，例如碘甲烷、碘乙烷、溴甲烷、溴乙烷、硫酸二甲酯、硫酸二乙酯和甲基磷酸二甲酯。可用的酸化剂包括羧酸、有机磺酸和有机膦酸及无机酸如氢氯酸、氢氟酸、氢溴酸、磷酸、硝酸等。

[0095] 另一方法包括胺与丙烯酸酯化合物反应给出可聚合的胺前体、然后是烷基化或酸化，例如下面的反应图式所示：

[0096]

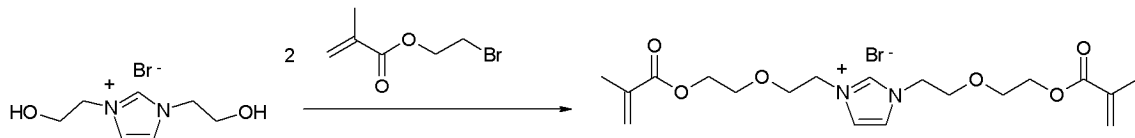


[0097] 市售起始原料包括胺如甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、己胺、异丙胺、异丁胺、1-甲基丁胺、1-乙基丙胺、2-甲基丁胺、异戊胺、1,2-二甲基丙胺、1,3-二甲基丁胺、3,3-二甲基丁

胺、2-氨基庚烷、3-氨基庚烷、1-甲基庚胺、2-乙基己胺、1,5-二甲基己胺、环丙胺、环己胺、环丁胺、环戊胺、环庚胺、环辛胺、2-氨基降莰烷、1-金刚烷胺、烯丙胺、四氢糠胺、乙醇胺、3-氨基-1-丙醇、2-(2-氨基乙氧基)乙醇、苄胺、苯乙胺、3-苯基-1-丙胺、1-氨基茛满、乙二胺、二氨基丙烷和己二胺。

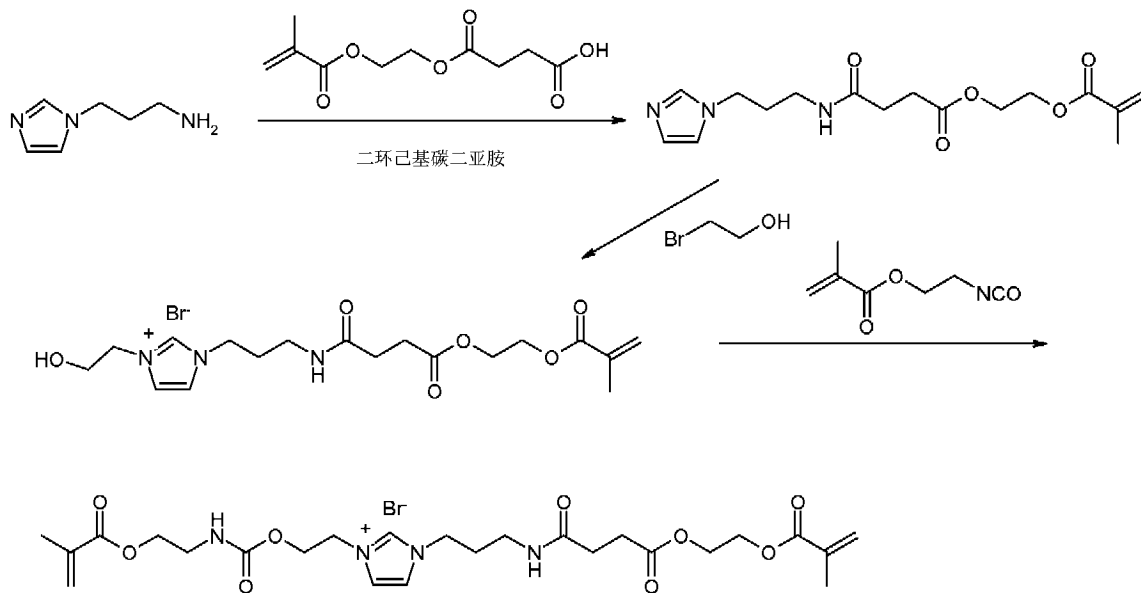
[0098] 提供含醚连接基团的可聚合离子液体的另一方法包括羟基官能前体与官能化(甲基)丙烯酸酯分子的反应,例如下面的反应图式所示:

[0099]



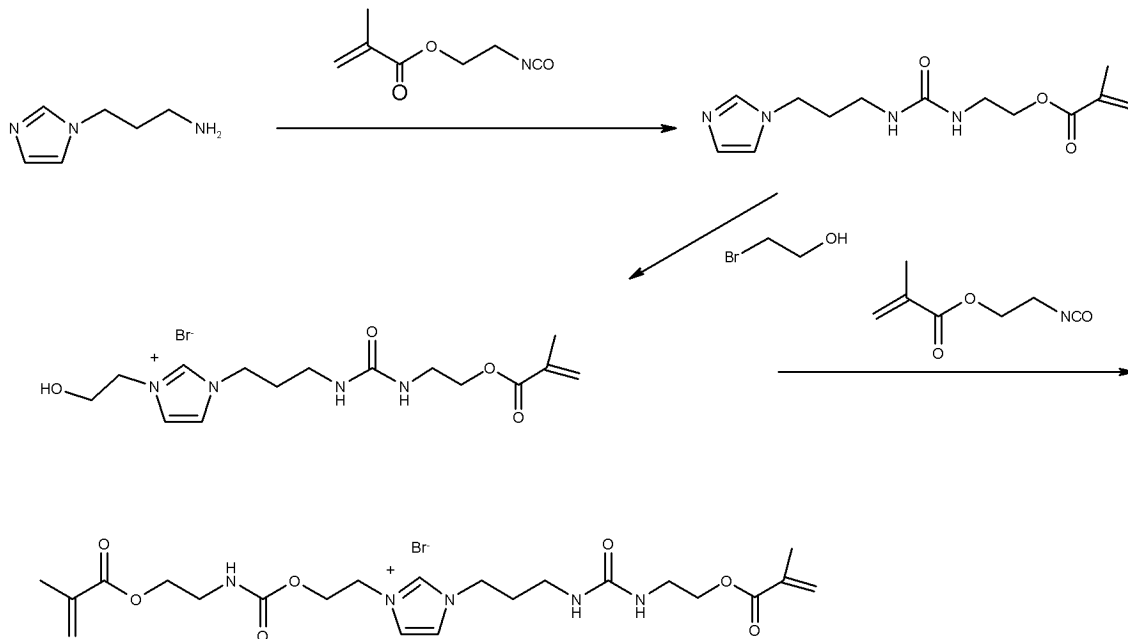
[0100] 提供含酰胺连接基团的可聚合离子液体的另一方法包括胺官能前体与官能化(甲基)丙烯酸酯分子的反应,例如下面的反应图式所示:

[0101]



[0102] 提供含脲连接基团的可聚合离子液体的另一示例性方法由下面的反应图式所示:

[0103]



[0104] 除本文中所述的（例如多官能）可聚合离子液体外，组合物的可固化组分还可包括广泛的其他烯键式不饱和化合物（有或没有酸官能团）、环氧官能（甲基）丙烯酸酯树脂、乙烯基醚等。

[0105] （例如光致聚合型）组合物可包括具有自由基反应性官能团的化合物，所述化合物可包括具有一个或多个烯键式不饱和基团的单体、低聚物和聚合物。合适的化合物包含至少一个烯键式不饱和键并且能够进行加成聚合反应。可用的烯键式不饱和化合物的例子包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、羟基官能化的丙烯酸酯、羟基官能化的甲基丙烯酸酯，以及它们的组合。这样的可自由基聚合的化合物包括单-、二-或多-（甲基）丙烯酸酯（即丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯）。

[0106] 可用于本文的其他可聚合单体、低聚物或聚合物的一些示例性实例包括例如聚（甲基）丙烯酰基单体和单（甲基）丙烯酰基单体如 (a) 含有单（甲基）丙烯酰基的化合物，如丙烯酸苯氧乙酯、乙氧基化的丙烯酸苯氧乙酯、丙烯酸 2-乙氧基乙氧基乙酯、乙氧基化的丙烯酸四氢糠醛酯和丙烯酸己内酯，(b) 含有二（甲基）丙烯酰基的化合物，如 1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇单丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的脂族二丙烯酸酯、烷氧基化的环己烷二甲醇二丙烯酸酯、烷氧基化的己二醇二丙烯酸酯、烷氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酯二丙烯酸酯、己内酯改性的新戊二醇羟基新戊酯二丙烯酸酯、环己烷二甲醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二丙二醇二丙烯酸酯、乙氧基化的 (10) 双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化的 (3) 双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化的 (30) 双酚 A 二丙烯酸酯、乙氧基化的 (4) 双酚 A 二丙烯酸酯、羟基新戊醛改性的三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇 (200) 二丙烯酸酯、聚乙二醇 (400) 二丙烯酸酯、聚乙二醇 (600) 二丙烯酸酯、丙氧基化的新戊二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯；(c) 含有三（甲基）丙烯酰基的化合物，如甘油三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、乙氧基化三丙烯酸酯（例如乙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化 (6) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙

氧基化 (9) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化 (20) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、丙氧基化三丙烯酸酯 (例如丙氧基化 (3) 甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化 (5.5) 甘油基三丙烯酸酯、丙氧基化 (3) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化 (6) 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三 (2-羟乙基) 异氰脲酸酯三丙烯酸酯;(d) 含较高官能度 (甲基) 丙烯酰基的化合物如季戊四醇四丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯、双季戊四醇五丙烯酸酯、乙氧基化 (4) 季戊四醇四丙烯酸酯、己内酯改性的双季戊四醇六丙烯酸酯;(e) 低聚 (甲基) 丙烯酰基化合物, 例如氨基甲酸酯丙烯酸酯、聚酯丙烯酸酯、环氧丙烯酸酯; 前述的聚丙烯酰胺类似物; 及它们的组合。这样的化合物可从供应商处广泛获得, 供应商例如: Sartomer Company of Exton, Pennsylvania; UCB Chemicals Corporation of Smyrna, Georgia; Cytec Corporation, Cognis 和 Aldrich Chemical Company of Milwaukee, Wisconsin。额外可用的 (甲基) 丙烯酸酯材料包括含乙内酰脲部分的聚 (甲基) 丙烯酸酯, 例如如美国专利 No. 4, 262, 072 (Wendling 等人) 中所述。

[0107] 包含至少一个烯键式不饱和键的其他化合物包括 (甲基) 丙烯酸甲酯、(甲基) 丙烯酸乙酯、(甲基) 丙烯酸异丙酯、(甲基) 丙烯酸正己酯、(甲基) 丙烯酸硬脂酯、(甲基) 丙烯酸烯丙酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,3-丙二醇酯、三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯、三 (甲基) 丙烯酸 1,2,4-丁三醇酯、二 (甲基) 丙烯酸 1,4-环己二醇酯、六 (甲基) 丙烯酸山梨醇酯、四氢糠醇 (甲基) 丙烯酸酯、双 [1-(2-丙烯酰氧基)]-对-乙氧基苯基二甲基甲烷、双 1-(3-丙烯酰氧基-2-羟基)]-对-丙氧基苯基二甲基甲烷和三羟乙基-异氰脲酸酯三 (甲基) 丙烯酸酯;(甲基) 丙烯酰胺 (即丙烯酰胺和甲基丙烯酰胺) 如 (甲基) 丙烯酰胺、亚甲基双-(甲基) 丙烯酰胺和乙酰丙酮 (甲基) 丙烯酰胺; 氨基甲酸酯 (甲基) 丙烯酸酯; 和乙烯基化合物如苯乙烯、邻苯二甲酸二烯丙酯、丁二酸二乙烯基酯、己二酸二乙烯基酯和邻苯二甲酸二乙烯基酯。其他合适的可自由基聚合的化合物包括硅氧烷官能 (甲基) 丙烯酸酯。如果需要, 可使用两种或更多种可自由基聚合的化合物的混合物。

[0108] 可固化的 (例如牙科用) 组合物还可在单个分子中包含羟基和烯键式不饱和基团。这样的材料的实例包括 (甲基) 丙烯酸羟烷酯如 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯和 (甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯; 一或二-(甲基) 丙烯酸甘油酯; 三羟甲基丙烷一或二-(甲基) 丙烯酸酯; 一、二和三-(甲基) 丙烯酸季戊四醇酯; 一、二、三、四或五-(甲基) 丙烯酸山梨醇酯; 和 2,2-双 [4-(2-羟基-3-乙基丙烯酰氧基丙氧基) 苯基] 丙烷 (bisGMA)。合适的烯键式不饱和化合物也可得自多种商业来源, 例如 Sigma-Aldrich (St. Louis)。

[0109] 在某些实施例中, 可固化组分可包括 PEGDMA (分子量大约为 400 的聚乙二醇二甲基丙烯酸酯)、bisGMA、UDMA (氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯)、GDMA (甘油二甲基丙烯酸酯)、TEGDMA (三甘醇二甲基丙烯酸酯)、美国专利号 6, 030, 606 (Holmes) 中所述的 bisEMA6 和 NPGDMA (新戊二醇二甲基丙烯酸酯)。

[0110] 通常向多官能可聚合离子液体中或向包含至少一种如本文中所述的多官能可聚合离子液体的可聚成分的混合物中加入引发剂。引发剂能充分地树脂体系混溶, 从而使得它们易溶于可聚合组合物 (和阻止与可聚合组合物的分离)。通常, 引发剂以有效量存在于组合物中, 例如占组合物总重量的约 0.1 重量% 至约 5.0 重量%。

[0111] 在一些实施例中, 多官能可聚合离子液体或包含其的组合物是光致聚合型的且组合物包含一用光化辐射照射将引发组合物的聚合 (或硬化) 的光引发剂 (即光引发剂体



系)。上述光致聚合型组合物可以是可自由基聚合的。光引发剂的功能波长通常在约 250nm 至约 800nm 范围内。

[0112] 适于使可自由基光聚合的组合物发生聚合的光引发剂(即包含一种或多种化合物的光引发剂体系)包括二元和三元体系。典型的三元光引发剂包括碘鎓盐、光敏剂和电子供体化合物,如美国专利 No. 5, 545, 676(Palazzotto 等人)中所述。碘鎓盐包括二芳基碘鎓盐,例如二苯基碘鎓氯化物、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和二苯基碘鎓四氟硼酸盐。一些优选的光敏剂可包括在约 300nm 至约 800nm(优选约 400nm 至约 500nm)的范围内吸收一些光的单酮和二酮(例如  $\alpha$  二酮),例如樟脑醌、联苯醌、联呋喃甲酰、3,3,6,6-四甲基环己二酮、菲醌和其他环状  $\alpha$  二酮。其中,通常优选樟脑醌。优选的电子给体化合物包括取代的胺,例如 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯。其他适于使可自由基光聚合的组合物发生聚合的光引发剂包括氧化膦类别,其功能波长通常在约 380nm 至约 1200nm 范围内。优选的功能波长在约 380nm 至约 450nm 范围内的氧化膦自由基引发剂为酰基氧化膦和双酰基氧化膦。

[0113] 当以大于约 380nm 至约 450nm 波长范围照射时能够进行自由基引发的市售氧化膦光引发剂包括双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IRGACURE 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, N. Y.)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-(2,4,4-三甲基戊基)氧化膦(CGI 403, Ciba Specialty Chemicals)、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮按重量计的 25 : 75 混合物(IRGACURE 1700, Ciba Specialty Chemicals)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦与 2-羟基-2-甲基-1-苯基-1-丙酮按重量计的 1 : 1 混合物(DAROCUR 4265, Ciba Specialty Chemicals)和 2,4,6-三甲基苄基苯基次膦酸乙酯(LUCIRIN LR8893X, BASF Corp., Charlotte, N. C.)。

[0114] 叔胺还原剂可与酰基氧化膦组合使用。示例性的叔胺包括 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯和 N,N-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯。以组合物的总重量计,胺还原剂当存在时在光致聚合型组合物中的含量为约 0.1 重量%至约 5.0 重量%。

[0115] 在一些优选的实施例中,可固化组合物可用紫外(UV)光线照射。对于该实施例,合适的光引发剂为以商品名 IRGACURE 和 DAROCUR 得自 Ciba Speciality Chemical Corp., Tarrytown, N. Y. 的那些,包括 1-羟基环己基苯基甲酮(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)。

[0116] 光致聚合型组合物通常通过混合组合物的各种组分制备。对于其中光致聚合型组合物不在空气的存在下固化的实施例,光引发剂在“安全光”条件(即不引起组合物的过早硬化的条件)下合并。如果需要,当制备混合物时,可采用合适的惰性溶剂。合适的溶剂的实例包括丙酮和二氯甲烷。

[0117] 硬化通过使组合物暴露于辐射源、优选紫外或可见光源实现。可方便地采用发出 20nm 至 800nm 之间的光化辐射的光源如石英卤素灯、钨-卤素灯、汞弧、碳弧、低-、中-和高-压汞灯、等离子弧、发光二极管和激光器。通常,可用的光源的强度在 0.200-1000W/cm<sup>2</sup>

范围内。可使用多种常规的光来硬化这类组合物。

[0118] 暴露可以若干方式实现。例如,可以使可聚合组合物在整个硬化过程中连续地暴露于辐射(例如约2秒至约60秒)。还可以将组合物暴露于单一辐射剂量,然后移除辐射源,从而使聚合发生。在一些情况下,可使材料经受从低强度向高强度匀变的光源。当采用双重暴露时,各个剂量的强度可相同或不同。同样,各个暴露的总能量可相同或不同。

[0119] 多官能可聚合离子液体或包含其的组合物可以是可化学硬化的,即组合物包含可以聚合、固化或以其他方式硬化所述组合物而不依赖于光化辐射照射的化学引发剂(即引发剂体系)。这样的可化学硬化(例如可聚合或可固化)的组合物有时被称为“自固化”组合物并可以包含氧化还原固化体系、热固化体系及它们的组合。此外,所述可聚合组合物可包含不同引发剂的组合,所述引发剂中的至少一者适合引发自由基聚合。

[0120] 可化学硬化的组合物可包含氧化还原固化体系,所述氧化还原固化体系包含可聚合的组分(例如,烯键式不饱和的可聚合组分)和包括氧化剂及还原剂的氧化还原试剂。

[0121] 还原剂和氧化剂互相反应或以其他方式互相协作产生能够引发树脂体系(例如,烯键式不饱和组分)的聚合的自由基。这种类型的固化是暗反应,也就是说,它不依赖于光的存在,可在没有光的情况下进行。还原剂和氧化剂优选是充分架藏稳定的并且不具有不期望的着色作用,以使它们可在典型的条件下储存和使用。

[0122] 可用的还原剂包括抗坏血酸、抗坏血酸衍生物和金属络合的抗坏血酸化合物,如美国专利 No. 5, 501, 727 (Wang 等人) 中所述;胺,尤其是叔胺,诸如 4-叔丁基二甲基苯胺;芳族亚磺酸盐,诸如对甲苯亚磺酸盐和苯亚磺酸盐;硫脲,诸如 1-乙基-2-硫脲、四乙基硫脲、四甲基硫脲、1,1-二丁基硫脲和 1,3-二丁基硫脲、以及它们的混合物。其他第二还原剂可包括氯化钴(II)、氯化亚铁、硫酸亚铁、肼、羟胺(取决于氧化剂的选择)、连二亚硫酸盐或亚硫酸阴离子盐,以及它们的混合物。所述还原剂优选为胺。

[0123] 合适的氧化剂也会是本领域技术人员所熟知的,包括但不限于过硫酸及其盐,如钠盐、钾盐、铵盐、铯盐和烷基铵盐。另外的氧化剂包括过氧化物如过氧化苯甲酰、氢过氧化物如枯基过氧化氢、叔丁基过氧化氢和戊基过氧化氢,以及过渡金属盐,如氯化钴(III)和氯化亚铁、硫酸铈(IV)、过硼酸及其盐、高锰酸及其盐、过磷酸及其盐,以及它们的混合物。

[0124] 可能有利的是使用一种以上的氧化剂或一种以上的还原剂。还可加入少量过渡金属化合物以加快氧化还原固化的速率。还原剂或氧化剂可进行微囊包封,如美国专利 5, 154, 762 (Mitra 等人) 中所述。这通常可增强所述可聚合组合物的架藏稳定性,并且如果需要,可将还原剂和氧化剂包装在一起。例如,通过适当选择微囊包封材料,可将氧化剂和还原剂与酸官能组分以及任选的填料进行组合并保持在储藏稳定状态。

[0125] 所述组合物还可以热的方式或用热活化自由基引发剂固化。典型的热引发剂包括过氧化物如过氧化苯甲酰和偶氮化合物如偶氮二异丁腈。

[0126] 在一些实施例中,例如当组合物包含可测量的量的(例如纳米颗粒)填料时。这种组合物优选包含至少 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(基于组合物的总重量)。在一些实施例中,填料的总量为至多 90 重量%,优选至多 80 重量%,并且更优选至多 75 重量%的填料。

[0127] 在这样的包含可测量的量的填料的组合物中,所述一种或多种多官能可聚合离子液体通常的存在总量为至少 5 重量%、6 重量%、7 重量%、8 重量%、9 重量%或 10 重量%

(基于组合物的总重量)。多官能可聚合离子液体的浓度通常不高于约 60 重量%。在一些实施例中,多官能可聚合离子液体的总量为至多 40 重量%、优选至多 30 重量%、更优选至多 25 重量%。

[0128] 适合用作粘结剂的组合物还可包含量为至少 1 重量%、2 重量%、3 重量%、4 重量%或 5 重量%的填料(基于组合物的总重量)。对于这些实施例,填料的总浓度为至多 40 重量%、优选至多 20 重量%、并且更优选至多 15 重量%的填料(基于组合物的总重量)。

[0129] 填料可选自本领域已知的广泛材料中的一种或多种。

[0130] 所述填料可以是无机材料。它可以是在可聚合的树脂中不溶解的交联的有机材料,并且任选地填充有无机填料。所述填料可以是射线不可透的、射线可透的、或非射线不可透的。填料可以是陶瓷性质的。

[0131] 无机填料粒子包括石英(即二氧化硅)、亚微米二氧化硅、氧化锆、亚微米氧化锆、和美国专利号 4,503,169(Randklev)中所描述的类型非玻璃态微粒。

[0132] 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。在美国专利号 7,090,721(Craig 等)、7,090,722(Budd 等)、7,156,911(Kangas 等)和 7,649,029(Kolb 等)中也描述了纳米填料。

[0133] 合适的有机填料粒子的例子包括填充或未填充的粉末状聚碳酸酯、聚环氧化合物、聚(甲基)丙烯酸酯等。通常采用的填料粒子为石英、亚微米硅石和美国专利号 4,503,169(Randklev)中所描述的类型非玻璃态微粒。

[0134] 也可以使用这些填料的混合物以及由有机和无机材料制成的组合填料。

[0135] 填料可以在本质上为颗粒或纤维。颗粒填料通常可以定义为具有 20 : 1 或更小、更通常 10 : 1 或更小的长宽比或纵横比。纤维可以被界定为具有大于 20 : 1、或更常见为大于 100 : 1 的纵横比。粒子的形状可以为从球形至椭球形不等,或者更为平坦,例如薄片或盘。宏观特性可能高度依赖于填料粒子的形状,特别是形状的均匀性。

[0136] 微米级粒子对于改善固化后的磨损性能是非常有效的。相比之下,纳米级填料通常用作粘度和触变性调节剂。这些材料由于它们的粒度小、表面积大和有缔合氢键,已知会聚集成团聚网络。

[0137] 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( $\text{m}^2/\text{g}$ );更优选地,为至少约 50 $\text{m}^2/\text{g}$ ;最优选地,为至少约 100 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0138] 在一些优选的实施例中,组合物包含二氧化硅纳米粒子。合适的纳米尺寸的二氧化硅可以以商品名 NALCO COLLOIDAL SILICAS 从 Nalco Chemical 公司(Naperville, IL)商购获得。例如,优选的二氧化硅粒子可由使用 NALCO 产品 1040、1042、1050、1060、2327 和 2329 获得。

[0139] 二氧化硅粒子优选由二氧化硅的水性胶态分散体(即溶胶或水溶胶)制成。胶

态二氧化硅在二氧化硅溶胶中的浓度通常为约 1 重量%至 50 重量%。可用的胶态二氧化硅溶胶可从市场上购得,其具有不同的胶粒尺寸,参见 Surface&Colloid Science,第 6 卷,ed.Matijevic, E., Wiley Interscience,1973。优选的二氧化硅溶胶作为无定形二氧化硅在水性介质中的分散体提供(例如由 Nalco Chemical Company 制备的 Nalco 胶态二氧化硅),并且是钠浓度低且可通过掺加合适的酸来酸化的那些(例如由 E. I. Dupont de Nemours&Co. 制备的 Ludox 胶态二氧化硅或得自 Nalco Chemical Co. 的 Nalco 2326)。

[0140] 优选地,溶胶中的二氧化硅粒子具有约 5-100nm、更优选 10-50nm、并且最优选 12-40nm 的平均粒径。特别优选的二氧化硅溶胶是 NALCO1041。

[0141] 在一些实施例中,组合物包含氧化锆纳米粒子。

[0142] 合适的纳米尺寸氧化锆纳米粒子可用如美国专利号 7, 241, 437 (Davidson 等)中所述的水热技术制备。

[0143] 在一些实施例中,较低折射率的(例如二氧化硅)纳米粒子与高折射率(例如氧化锆)纳米粒子组合地使用以使填料的折射率与可聚合树脂的折射率相匹配(折射率在 0.02 内)。

[0144] 在一些实施例中,纳米粒子呈纳米团簇的形式,即由相对较弱的分子间力缔合的两个或更多个粒子的组,所述分子间力使粒子丛生在一起,甚至当分散在树脂中时。

[0145] 优选的纳米团簇可包括非重(例如二氧化硅)粒子和无定形重金属氧化物(即具有大于 28 的原子数)粒子如氧化锆的基本无定形的团簇。纳米团簇的粒子优选具有小于约 100nm 的平均直径。合适的纳米团簇填料描述在美国专利号 6, 730, 156 (Windisch 等)中;其以引用方式并入本文中。

[0146] 在一些优选的实施例中,组合物包含经有机金属偶联剂处理以提高填料和树脂之间的粘结的纳米粒子和/或纳米团簇表面。有机金属偶联剂可以用反应性固化基团如丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、乙烯基等进行官能化。

[0147] 合适的可共聚有机金属化合物可具有通式:  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m \text{Si}(\text{OR})_n$  或  $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)_m \text{C} = \text{OOSi}(\text{OR})_n$ ; 其中 m 为 0 或 1, R 为具有 1-4 个碳原子的烷基, A 为二价有机连接基团, n 为 1-3。优选的偶联剂包括  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、 $\gamma$ -巯基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -氨基丙基三甲氧基硅烷等。

[0148] 在一些实施例中,表面改性剂的组合可能是有用的,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。可以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度或流变性质。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。

[0149] 表面改性可以在紧随与单体混合之后进行或在混合完成后进行。通常优选将有机硅烷表面处理化合物与纳米粒子先进行组合,然后再掺入到树脂中。所需表面改性剂的量取决于若干因素,例如:粒子粒度、粒子类型、改性剂分子量和改性剂类型。一般来说,优选的是,将大约单层的改性剂附着至粒子表面。

[0150] 表面改性的纳米粒子可基本上完全凝聚。完全凝聚的纳米粒子(除二氧化硅之外)的结晶度(以分离的金属氧化物颗粒的形式测量)通常大于 55%、优选大于 60%,并且更优选大于 70%。例如,结晶度可达到约 86%或更高。结晶度可通过 X 射线衍射技术测定。凝结的晶体(如氧化锆)纳米粒子具有高的折射率,而非晶态的纳米粒子通常具有低

的折射率。

[0151] 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。

[0152] 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。可固化组合物可包含本领域已知的各种其他烯键式不饱和单体、低聚物和聚合物及添加剂,例如标题为“CURABLE DENTAL COMPOSITIONS AND ARTICLES COMPRISING POLYMERIZABLE IONIC LIQUIDS”的美国临时申请序列号61/289,098中所描述的;该临时申请以引用方式并入本文中。

[0153] 下面将结合多种牙科用组合物进一步说明本发明,包括:牙科用粘合剂作为示例性粘合剂;牙科用密封剂作为示例性涂层;和牙科用复合材料作为具有高机械强度的示例性制品。制品如牙科用复合材料可自本文中所述的可固化组合物通过与模具接触的方式浇铸所述可固化组合物并固化所述组合物制得。或者,制品如牙科用复合材料可通过首先固化所述组合物、然后以机械方式铣削所述组合物成所需的制品来制得。

[0154] 可使用可聚合离子液体与常规(例如(甲基)丙烯酸酯)烯键式不饱和单体的可固化共混物用于多种其他用途,特别是(例如光)可固化涂层。涂布制品可通过向基材施加本文中所述的组合物并固化所述组合物制备。

[0155] 所述可固化共混物可被施加于多种基材。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。基材的厚度通常还将取决于预期用途。对于多数应用,优选基材厚度为小于约0.5毫米,更优选约0.02至约0.2毫米。可以对基材进行处理,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的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(例如基于可聚合离子液体的)底漆以增加层间粘合力。

[0156] 可固化的涂层组合物可用多种常规涂布方法施加。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、堵塞、喷射、辊涂、浸渍、刷涂、泡沫施加等。涂层通常用强制通风烘箱干燥。经干燥的涂层至少部分、通常完全使用能源固化。

[0157] 下面的实例进一步说明了目的和优点,但这些实例中列举的特定物质和量以及其他条件和细节不应解释为是对本发明的不当限定。除非另外指明,否则所有的份数和百分比均以重量计。

[0158] 实例:

[0159]

缩写	化学说明 (供应商、地点)
可聚合单体	
BisGMA	2,2-双[4-(2-羟基-3-甲基丙烯酰氧基丙氧基)苯基]丙烷
Bis EMA6	乙氧基化双酚 A 甲基丙烯酸酯, 在美国专利号 6,030,606 中有进一步描述, 可从 Sartomer 以“CD541”购得
TEGDMA	二甲基丙烯酸三甘醇酯
HEMA	甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO)
UDMA	二聚氨酯二甲基丙烯酸酯(CAS No. 41137-60-4), 可以商品名 Rohamere 6661-0 商购获得 (罗门科技有限公司(Rohm Tech, Inc.), 马萨诸塞州摩顿 (Malden))
无机填料	
S/T TiO <sub>2</sub> 填料	经硅烷处理的 TiO <sub>2</sub> 填料: 通过于室温下向 1.47 份 DI 水中加入 1.47 份乙酸调节乙酸水溶液的 pH 至略低于 2.0。在搅拌下将该溶液缓慢加到 4.37 份甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (可从 GE Silicones 以商品名“Silquest A-174”购得) 和 4.37 份甲醇溶液中, 搅拌溶液一小时。向该溶液中加入 96 份来自 DuPont 的 Ti Pure R-960 二氧化钛和 1.71 份来自 Degussa 的 Aerosil R-972, 并剧烈混合约 10 分钟。混合物于 115°C 下干燥 4 小时、破碎并通过 74 微米的尼龙筛网过筛。
R812S 填料	疏水性热解法二氧化硅, 可从 Degussa Evonik Industries, Parsippany, NJ

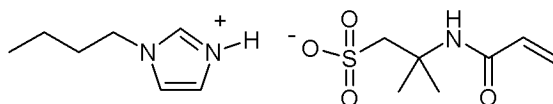
[0160]

	以商品名“Aerosil Fumed Silica R812S”购得。
Zr/Si 填料	将一百份平均粒度为 0.6-0.9 微米的氧化锆-二氧化硅填料与去离子水在 20-30°C 之间的溶液温度下混合, 并用三氟乙酸 (0.278 份) 调节 pH 至 3-3.3。向该浆料中加入 7 份的量的 A-174 硅烷, 共混物混合 2 小时。在 2 小时结束时, 用氢氧化钙中和 pH。干燥填料、破碎并通过 74 或 100 微米的筛网过筛。
Zr/Si 纳米团簇填料	是指硅烷处理过的氧化锆/二氧化硅纳米团簇填料, 大致按照美国专利 No. 6,730,156 (制备例 A (第 51-64 行) 和实例 B (第 25 列第 65 行至第 26 列第 40 行)) 中所述制备。
20nm Si 纳米填料	是指标称粒度为大约 20 纳米的硅烷处理过的纳米尺寸的二氧化硅, 大致按照美国专利 6,572,693 B1 (第 21 列, 第 63-67 行, 针对纳米尺寸粒子填料, #2 型) 中所述制备。
光引发剂包装的组分	
BHT	2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(Sigma-Aldrich Fine Chemicals (St. Louis, MO))
CPQ	樟脑醌(Sigma-Aldrich)
DPIHFP	“DPIHFP”是指二苯基碘鎓六氟磷酸盐;
EDMAB	4-(N,N-二甲氨基)苯甲酸乙酯(Sigma-Aldrich)

[0161] 可聚合离子液体的合成

[0162] “PIL A”的制备 - 制备 1

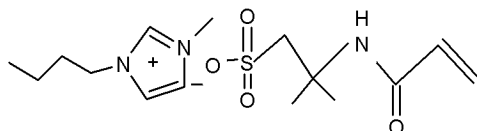
[0163]



[0164] 在装配了磁力搅拌的烧瓶中混合丁基咪唑 (4.82g, 0.04mol)、BHT(0.015g) 和甲醇 (50mL)。室温下加入 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸 (8.05g, 0.04mol) 和甲醇 (50mL)。酸在 30 分钟后完全溶解。反应在室温下搅拌过夜。然后真空除去溶剂, 得到粘稠的液体。

[0165] “PIL A-1”的制备 - 制备 2

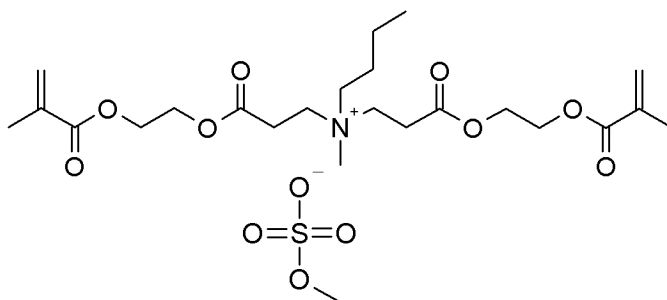
[0166]



[0167] 在装配了磁力搅拌的烧瓶中混合 1-丁基-3-甲基咪唑鎓碳酸氢盐 (Aldrich, 在甲醇:水 (2:3) 中的 50% 溶液, 16g, 0.04mol)、BHT(0.010g) 和甲醇 (20mL)。加入 2-丙烯酰氨基-2-甲基-1-丙烷磺酸 (8.28g, 0.04mol) 和甲醇 (60mL), 同时用室温水浴冷却烧瓶。生成二氧化碳, 混合物变澄清。反应在室温下搅拌 4 小时。真空除去溶剂甲醇和水, 得到粘稠的液体。

[0168] PIL B 的制备

[0169]



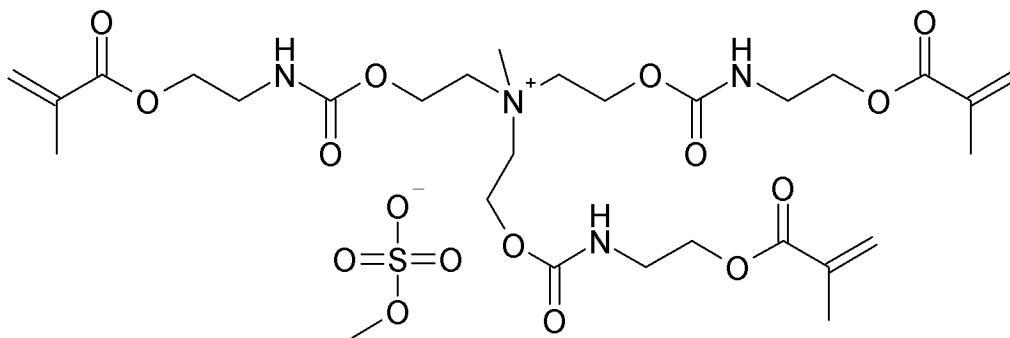
[0170] 将正丁胺 (0.993g, 14mmol, Aldrich) 和丙烯酸甲基丙烯酰氧乙酯 (5.00g, 27mmol, 按 Klee, J. E. 等人, Macromol. Chem. Phys., 200, 1999, 517 制得) 的混合物于室温下搅拌 24 小时。中间产物为无色液体。

[0171] 向来自上面的中间产物 (2.00g, 4.5mmol) 中逐滴加入硫酸二甲酯 (0.57g, 4.5mmol), 10 分钟加完。混合物搅拌 17 小时, 得到呈粘稠液体的最终 PIL 产物。

[0172] PIL-C(“POS-2”)的制备

[0173] 可聚合鎓盐 2(POS-2): 由下式代表:

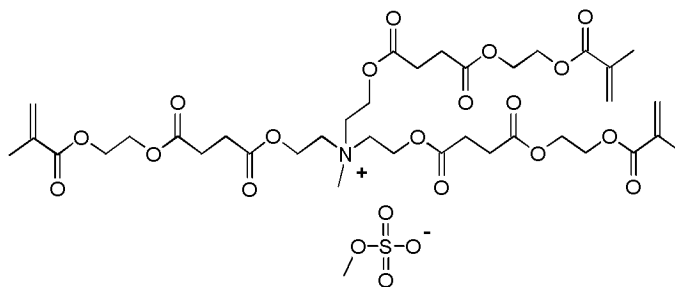
[0174]



[0175] 在装配了干燥管和磁力搅拌器的烧瓶中,向三-(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(11.58g,0.04mol,可自BASF得到)、甲基丙烯酸异氰基乙酯(19.58g,0.12mol)和2,6-二叔丁基-4-甲基苯酚(BHT,0.020g,可自Aldrich得到)在二氯甲烷(50mL)中的溶液中加入一滴二月桂酸二丁基锡。所述溶液在冰浴中冷却,并搅拌3小时,然后使该溶液升温至室温,继续搅拌另外36小时。反应进度通过红外光谱进行监测,从而观察异氰酸酯吸收的消失。当反应完成时,在减压条件下去除溶剂,从而生成极粘稠的液体。

#### [0176] PIL D 的制备

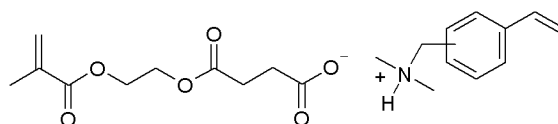
[0177]



[0178] 向三-(2-羟乙基)甲基铵甲基硫酸盐(17.38g,0.06mol)、琥珀酸单-2-(甲基丙烯酰氧)乙酯(41.42g,0.18mol,可自Aldrich得到)和4-二甲基氨基吡啶(1.098g,0.009mol,可自Aldrich得到)在乙酸乙酯(150mL)中的搅拌着的冰冷却溶液中逐滴加入1,3-二环己基碳二亚胺(DCC,37.1g,0.18mol,可自Aldrich得到)在乙酸乙酯(150mL)中的溶液,2小时加完。加入DCC溶液后,让反应混合物的温度逐渐升温至室温,然后将反应混合物搅拌14小时。然后向烧瓶中加入0.5g去离子水和2.0g硅胶,反应混合物搅拌1小时。然后过滤混合物并从滤液减压移除溶剂,得到呈淡黄色的非常粘稠的液体产物。

#### [0179] PIL E 的制备

[0180]

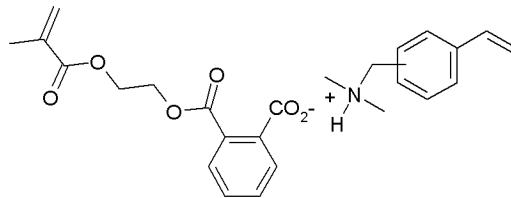


[0181] 向小瓶中装入1.000g(6.2mmol)N,N-二甲基乙烯基苄胺(异构体的混合物,Aldrich)和1.428g(6.2mmol)琥珀酸单(甲基丙烯酰氧)乙酯(Aldrich)。混合5分钟后得到液体产物。

#### [0182] PIL F 的制备

[0183]

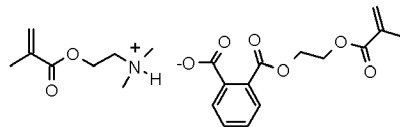




[0184] 向小瓶中装入 1.000g(6.2mmol)N, N-二甲基乙烯基苄胺(异构体的混合物, Aldrich)和 1.726g(6.2mmol)邻苯二甲酸单-(甲基丙烯酰氧)乙酯(Aldrich)。混合 5 分钟后得到液体产物。

[0185] PIL G 的制备

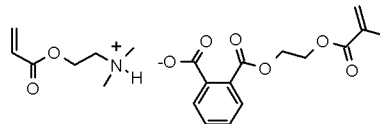
[0186]



[0187] 向广口瓶中装入甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯(56.62g,0.36mol)、Prostab 5198(17mg)和邻苯二甲酸单-2-(甲基丙烯酰氧)乙酯(Aldrich,100.00g,0.36mol)的混合物。给广口瓶盖盖并在室温下滚动 17 小时。得到无色的油。

[0188] PIL H 的制备

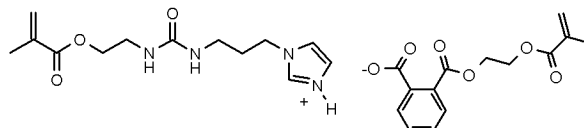
[0189]



[0190] 向广口瓶中装入丙烯酸二甲基氨基乙酯(51.47g,0.36mol)、Prostab5198(17mg)和邻苯二甲酸单-2-(甲基丙烯酰氧)乙酯(100.00g,0.36mol)的混合物。给广口瓶盖盖并在室温下滚动 17 小时。得到无色的油。

[0191] PIL I 的制备

[0192]



[0193] 向装配了磁力搅拌的烧瓶中装入 N-(3-氨基丙基)咪唑(Alfa Aesar,2.55g,0.02mol)和四氢呋喃(Alfa Aesar,30mL)。逐滴加入甲基丙烯酸 2-异氰基乙酯(Showa Denko, Japan,3.26g,0.02mol),30 分钟加完,同时在冰水浴中冷却烧瓶。三小时后,加入邻苯二甲酸单-2-(甲基丙烯酰氧)乙酯(5.67g,0.02mol)和四氢呋喃(10mL),混合物于室温下搅拌三小时。真空除去溶剂,得到稠厚的液体产物。

[0194] 空气固化-氮气固化放热比率的测定:

[0195] 单体在 N<sub>2</sub> 和空气下的光聚合行为用光差扫描量热法(光 DSC)测试。光 DSC 为具有 DSC 模块 2920 的 TA 仪器(New Castle,DE)。光源为汞/氙灯,带 Oriel PN 59480 425nm 长通滤光片。用装配了 Model XRL,340A 检测器的 International Light 测光计 Model IL 1400 测得的光强为 3mW/cm<sup>2</sup>。可光固化的样品包含 0.5% 的樟脑醌(Sigma-Aldrich)、1.0% 的 4-(N,N-二甲基氨基)苯甲酸乙酯(Sigma-Aldrich)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 固化样品作为参比。

[0196] 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°C 下平衡 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°C。总的照射时间为 30 分钟。30 分钟后,关闭孔,样品在 37°C 下再保持 5 分钟。分别在氮气和空气气氛下测试样品。

[0197] 收集每单位重量的热输出数据 (mW/g)。数据用 TA Thermal Solutions Universal Analysis 软件分析。

[0198] 单体在氮气下试验一次,然后用同样的样品在空气下进行试验。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单体的总焦耳数 / 克。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。较高的比率代表较低的氧抑制。

[0199] 通过光 DSC 光固化单官能 PIL 和甲基丙烯酸 2-羟乙酯 (HEMA, 可从 Aldrich 购得) 的测试结果

[0200]

	固化比率 (空气 /N2)
90 重量% PIL-A/10 重量% HEMA	0.90
80 重量% PIL-A/20 重量% HEMA	0.89
70 重量% PIL-A/30 重量% HEMA	0.87
60 重量% PIL-A/40 重量% HEMA	0.88
50 重量% PIL-A/50 重量% HEMA	0.84
40 重量% PIL-A/60 重量% HEMA	0.58
30 重量% PIL-A/70 重量% HEMA	0.46
20 重量% PIL-A/80 重量% HEMA	0.35
10 重量% PIL-A/90 重量% HEMA	0.25

[0201] 通过光 DSC 光固化多官能 PIL 和二甲基丙烯酸三甘醇酯 (TEGDMA, 可自 Aldrich 得到) 的测试结果

[0202]

	固化比率 (空气 /N2)
100 重量% PIL-C	0.97
90 重量% PIL-C/10 重量% TEGDMA	0.95

80 重量% PIL-C/20 重量% TEGDMA	0.93
70 重量% PIL-C/30 重量% TEGDMA	0.94
60 重量% PIL-C/40 重量% TEGDMA	0.90
50 重量% PIL-C/50 重量% TEGDMA	0.84
40 重量% PIL-C/60 重量% TEGDMA	0.79
30 重量% PIL-C/70 重量% TEGDMA	0.78
20 重量% PIL-C/80 重量% TEGDMA	0.60
10 重量% PIL-C/90 重量% TEGDMA	0.40
100 重量% TEGDMA	0.36

[0203] 通过光 DSC 光固化包含可聚合阳离子和可聚合阴离子的多官能 PIL 的测试结果

[0204]

	固化比率 (空气 /N2)
100 重量% PIL-E	0.79
100 重量% PIL-F	0.94
100 重量% PIL-G	0.97
100 重量% PIL-H	1.00

[0205]

100 重量% PIL-I	0.98
---------------	------

[0206] 用于评价牙科用粘合剂和牙科用密封剂对牙齿硬组织的粘结强度的测试方法

[0207] 用 120 目 (grit) 砂纸研磨罐藏牛牙以暴露出牙釉质或牙本质,然后再用 320 目砂纸抛光牙以使表面光滑。通过施加 3 秒的压缩空气流来干燥牛牙表面,然后施加一滴底漆,擦洗 20 秒,通过 20 秒的压缩空气流干燥,然后施加一薄层粘合剂(该粘合剂组合在下文描述),擦洗 20 秒。然后将底漆和粘合剂的组合用牙科用蓝光固化光(3M ESPE Elipar Freelight 2)固化 20 秒。将自 2.5-mm 厚“特氟隆”片材制得、带有穿透所述片材的直径 4.7mm 的孔的先前预备模具夹到各个预备牙上,使模具中孔的中心轴线与牙表面垂直。将各个模具中的孔填充以可见光可固化的牙科用修复剂(可从 3M ESPE 以“Filtek™Z250 Restorative”购得, A2 色调)并通过用牙科用固化光照射固化 20 秒。将牙和模具于室温下静置约 5 分钟,然后在 37°C 的蒸馏水中存放 24 小时,另有指出除外。然后将模具小心地移离牙,各个牙上留下粘附的修复剂模制钮。

[0208] 粘合强度用丝环法评价,做法是将丙烯酸盘安装在夹在“Instron1123”装置的爪

中的固定器中,使经抛光的牙表面取向为与拉的方向平行。邻近抛光牙表面绕修复剂钮设置正牙丝环(直径0.44mm)。将正牙丝的端部夹在Instron装置的拉爪中,由此将粘结置于剪切应力中。使用2mm/min的十字头速度使粘结经受应力,直至其(或者牙本质或钮)损坏。对每一组底漆和粘合剂,制备五个粘合样品。

[0209] 对照底漆 A

[0210]

组分	重量%
马来酸	10
HEMA	45
水	45
合计	100.0

[0211] 牙科用底漆 B

[0212]

组分	重量%
马来酸	10
PIL A- 制备 1	45
水	45
合计	100.0

[0213] 实例 1- 牙科用粘合剂

[0214]

组分	固体含量重量%	重量, g
PIL-C	68.3	1.4
HEMA	0.0	0
TEGDMA	29.3	0.6
CPQ	0.5	0.01
EDMAB	1.0	0.02
DPIHFP	1.0	0.02
合计	100	2.05

[0215] 利用不含可聚合离子液体的常规牙科用底漆（对照底漆 A）与包含可聚合离子液体的牙科用粘合剂（实例 1）的组的测试结果如下：

[0216]

	牙釉质粘结强度 (MPa)	标准偏差	牙本质粘结强度 (MPa)	标准偏差
对照牙科用粘合剂	11.6	4.3	10.9	2.3
实例 1	14.3	3.9	13.9	3.1

[0217] 实例 2- 牙科用粘合剂

[0218]

组分	固体含量重量%	重量, g
PIL C	9.8	0.2
HEMA	0.00	0
TEGDMA	87.8	1.8
CPQ	0.5	0.01
EDMAB	1.0	0.02
DPIHFP	1.0	0.02
合计	100	2.05

[0219] 使用牙科用底漆 B 作为底漆, 与前面描述的相同的方式评价实例 2 的牙科用粘合剂（即包含 PIL C）并与对照牙科用粘合剂比较。

[0220]

	牙釉质粘结强度 (MPa)	标准偏差	牙本质粘合强度 (MPa)	标准偏差
实例 2	18.6	3	21.2	1.2
对照牙科用粘合剂	15.8	5.8	13.4	2.1

[0221] 结果表明, 基于可聚合离子液体的底漆与基于可聚合离子液体的粘合剂的组合获得了最高的粘结强度。

[0222] 对照牙科用密封剂

[0223]

组分	固体含量重量%	重量, g
BisGMA	46.35	2.00

TEGDMA	46.35	2.00
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05
DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO <sub>2</sub> 填料	0.70	0.03
R812S 填料	4.63	0.20
合计	100	4.32

[0224] 实例 3- 牙科用密封剂

[0225]

组分	固体含量重量%	重量, g
PIL C	74.16	3.2
TEGDMA	18.54	0.8
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05
DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO <sub>2</sub> 填料	0.70	0.03
R812S 填料	4.63	0.20
合计	100	4.32

[0226] 实例 4- 牙科用密封剂

[0227]

组分	固体含量重量%	重量, g
PIL D	74.16	3.2
TEGDMA	18.54	0.8
CPQ	0.23	0.01
EDMAB	1.16	0.05

DPIHFP	0.58	0.025
S/T TiO <sub>2</sub> 填料	0.70	0.03

[0228]

R812S 填料	4.63	0.20
合计	100	4.32

[0229]

	牙釉质粘结强度 (MPa)	标准偏差	固化比率 (空气 / 氮气)
实例 3	16.0	2.9	0.96
实例 4	15.2	1.1	0.88
对照密封剂	13.2	2.8	0.71

[0230] 评价复合材料的测试方法:[0231] 沃茨收缩测试方法

[0232] 沃茨收缩 (Watts) 测试方法测定测试样本在固化后体积变化方面的收缩。按以下参考文献中所述,进行样本的制备 (90mg 未固化复合测试样本) 和测试步骤。Determination of Polymerization Shrinkage Kinetics in Visible-Light-Cured Materials :Methods Development,Dental Materials,1991 年 10 月,第 281 至 286 页。以收缩百分比的形式,将每个样本重复三次实验的平均值作为结果来报告。

[0233] 巴科尔硬度测试方法

[0234] 按以下步骤测定试验样本的巴科尔硬度。在夹于聚酯 (PET) 膜片和载玻片之间的 2.5mm 厚特氟隆模具中将未固化的复合材料样本固化 30 秒,用 ELIPAR Freelight 2 牙科用固化光 (3M Company) 固化。照射后,移去 PET 膜,并用配备压头的 Barber-Coleman 硬度仪 (手持便携式硬度测试仪 ;GYZJ 934-1 型 ;Barber-Coleman Company, Industrial Instruments Division,Lovas Park,Ind.) 测定模具顶部和底部处样本的硬度。在光照后 5 分钟,测定顶部和底部巴科尔硬度值。结果以三次测定的平均值报道。

[0235] 径向抗张强度 (DTS) 试验方法

[0236] 试验样本的 DTS 按如下程序准备。将未固化的样本注入加盖硅橡胶塞的 4mm (内径) 玻璃管中 ;然后在大约 2.88kg/cm<sup>2</sup> 的压力下轴向压缩所述管,持续 5 分钟。然后通过暴露于 XL 1500 牙科用固化光 (3M Company, St. Paul, Minn.) 使样本光固化 80 秒,然后在 Kulzer UniXS 固化箱 (Heraeus Kulzer GmbH, Germany) 中照射 90 秒。让固化样本于约 37℃ ./90% + 相对湿度下静置 1 小时,然后用金刚石锯切割形成 8mm 长的圆柱形塞以测定压缩强度。试验前,将这些塞在 37℃ 的蒸馏水中存放约 24 小时。在 Instron 试验机 (Instron 4505, Instron Corp., Canton, Mass.) 上用 10 千牛 (kN) 测力计以 1mm/ 分钟的十字头速度按 ISO 规范 7489 (或美国牙科协会 (ADA) 规范号 27) 进行测定。制备五个固化样品圆柱,结果以五个测定的平均值报道,单位为 MPa。

[0237] 对于如下实验中的每一个,对照牙科用复合材料为可从 3M ESPE 以商品名“Filtek™Z250 Restorative”获得的市售牙科用材料。

[0238] 实例 5- 牙科用复合材料

部分 A-树脂组分	整个组合物的重量%	树脂的重量%	重量-克
PIL C	12.636	63.18	3.1590
UDMA	4	20	1.0000
TEGDMA	3	15	0.7500
CPQ	0.034	0.17	0.0085
[0239] EDMAB	0.2	1	0.0500
DPIHFP	0.1	0.5	0.0250
BHT	0.03	0.15	0.0075
组分 B Zr/Si 填料	80	NA	20
合计	100	100	25

[0240] 在中号杯中混合甲基丙烯酸酯单体、可聚合离子液体 C、光引发剂和 BHT。加入 Zr/Si 填料 (13g) 并在 3500rpm 的混合速度下混合 3 分钟。让混合物冷却,再加入 5.0g Zr/Si 填料并在 3500rpm 下混合 1.5 分钟。让混合物再次冷却,然后加入 1g Zr/Si 填料并在 3500rpm 下混合 1.5 分钟。冷却后,加入 1.0g Zr/Si 填料并在 3500rpm 下快速混合 1.5 分钟。冷却后,再快速混合 1.5 分钟,得到最终糊剂。

[0241]

	DTS (MPa)	标准偏差	收缩率 (%)	标准偏差	硬度	标准偏差	固化比率 (空气/氮气)
实例 5	90.2	8.8	2.3	0.03	82.7	0.6	0.99
对照牙科用 复合材料	90.9	10.4	2.1	0.05	83.5	1.4	0.85

[0242] 实例 6- 牙科用复合材料

部分 A-树脂组分	整个组合物的重量%	树脂重量%	重量克
PIL D	13.08	68.18	3.4
BisEMA6	5.77	30.00	1.5
CPQ	0.03	0.17	0.009
[0243] EDMAB	0.10	1.00	0.025
DPIHFP	0.19	0.50	0.05
BHT	0.03	0.15	0.008
部分 B- Zr/Si 填料	80.77	NA	21
合计	100	100	26

[0244] 实例 7- 牙科用复合材料



[0245]	部分 A-树脂组分	整个组合物的重量%	树脂重量%	克
	PIL D	20.45	98.18	4.909
	CPQ	0.04	0.17	0.0085
	EDMAB	0.10	0.50	0.025
	DPIHFP	0.21	1.00	0.05
	BHT	0.03	0.15	0.0075
	部分 B- Zr/Si 填料	79.17	NA	19
	合计	100	100	24

[0246]

	DTS (MPa)	标准偏差	收缩率, 体积%	标准偏差	硬度	标准偏差
实例 6	92.3	5.5	1.84	0.03	86.2	1.3
实例 7	85.6	5.2	1.84	0.02	87.6	1.1
对照 牙科用复合材料	95.3	7.1	1.89	0.02	85.5	1.4

[0247] 实例 8- 牙科用复合材料

[0248]	部分 A-树脂组分	整个组合物的重量%	树脂重量%	克
	PIL D	9.06	48.20	2.41
	UDMA	8.46	45.00	2.25
	TEGDMA	0.94	5.00	0.25
	CPQ	0.03	0.17	0.0085
	EDMAB	0.09	0.50	0.025
	DPIHFP	0.19	1.00	0.05
	[0249]	BHT	0.03	0.15
部分 B- Zr/Si 填料	81.20	NA	21.6	
合计	100	100	26.6	

[0250]

	DTS (MPa)	标准偏差	收缩率 (%)	标准偏差	硬度	标准偏差
实例 8	104	4.5	2.0	0.04	85.3	1.6
对照 牙科用复合材料	88.6	6.3	1.9	0.02	86.5	1.0

[0251] 实例 9- 牙科用复合材料

部分 A-树脂组分	整个组合物的重量%	树脂重量%	克
PIL D	11.47	48.18	2.409
UDMA	8.57	36.00	1.8
TEGDMA	3.33	14.00	0.7
CPQ	0.04	0.17	0.0085
EDMAB	0.12	0.50	0.025
[0252] DPIHFP	0.24	1.00	0.05
BHT	0.04	0.15	0.0075
部分 B- 20nm 二氧化硅纳米填料	7.62	NA	1.6
部分 B-Zr/Si 纳米团簇填 料	68.57	NA	14.4
合计	100	100	21.0

[0253] 液体组分于 3500rpm 下混合 2.5 分钟, 形成澄清的溶液。首先混合 1.0g 20nm 二氧化硅纳米填料和 9.0g Si/Zr 纳米团簇填料, 然后加到树脂中, 于 2000rpm 下快速混合 1 分钟, 然后于 3500rpm 下快速混合 2 分钟。加入 20nm Si 纳米填料 (0.3g) 和 Si/Zr 纳米团簇填料 (2.97g), 然后于 3500rpm 下快速混合 2 分钟。加入 20nm Si 纳米填料 (0.3g) 和 Si/Zr 纳米团簇填料 (2.70g), 然后于 3500rpm 下快速混合 2 分钟, 得到最终糊剂。

[0254] 对对照样为 Filte™ Supreme Universal Restorative 复合材料

	DTS (MPa)	标准偏差	收缩率	标准偏差
[0255] 实例 9	73.0	7.9	1.9	0.02
对照 牙科用复合材料	81.1	3.3	1.9	0.02

[0256] UV 固化透明涂层实例:

[0257] 在快速混合杯中混合所示可聚合离子液体、其他单体 (HEMA 或 TEDGMA, 来自 Aldrich) 和 UV 引发剂 (TPO-L, 可从 BASF 购得, 或来自 Ciba 的 Darocur 1173), 以形成澄清溶液。用棉签在载玻片上滴一滴涂层材料并用该棉签让溶液铺展开。让经涂布的载玻片在空气气氛下通过 Fusion F 300UV 固化线。使用 UV H- 灯泡, 在 9fpm 下于空气中如下测定 UV 强度, 总能量密度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) 为: UVA 1004, UVB 987, UVC 153, UVV 1232。

[0258] 使用腈手套, 用手触摸固化涂层以检查固化程度。将固化程度评定为固化或未固化, 表面抑制评定为无涂层液体玷污层转移到手套或有玷污层转移到手套。详细配方、固化速度和固化结果在下表中列出。

[0259]

PIL	重量 (g)	其他单体	重量 (g)	图片引发剂	重量 (mg)	23fpm	9fpm
实例 10 PIL-C	0.805	TEGDMA	0.207	Lucerin TPO-L	29.2	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 11 PIL-C	0.886	TEGDMA	0.200	Darocur 1173	28.6	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 12 PIL-D	0.772	TEGDMA	0.191	Lucerin TPO-L	31.0	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 13 PIL-D	0.828	TEGDMA	0.194	Darocur 1173	28.8	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 14 PIL-A	0.893	TEGDMA	0.106	Lucerin TPO-L	29.1	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 15 PIL-A	0.902	TEGDMA	0.106	Darocur 1173	31.2	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 16 PIL-C	0.803	HEMA	0.209	Lucerin TPO-L	30.4	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 17 PIL-C	0.817	HEMA	0.198	Darocur 1173	30.1	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 18 PIL-D	0.849	HEMA	0.202	Lucerin TPO-L	28.8	固化-有 转移	固化-有转 移
实例 19 PIL-D	0.799	HEMA	0.204	Darocur 1173	28.8	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 20 PIL-C	0.735	TEGDMA	0.292	Lucerin TPO-L	30.0	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 21 PIL-C	0.714	TEGDMA	0.299	Darocur 1173	29.3	固化- 无转移	固化- 无转移
实例 22 PIL-D	0.716	TEGDMA	0.293	Lucerin TPO-L	30.0	固化-有 转移	固化-有转 移
比较例 A	0	TEGDMA	1.00	Lucerin TPO-L	32	NA	部分固化 -转移
比较例 B	0	TEGDMA	1.01	Darocur 1173	26	NA	部分固化 -转移
比较例 C	0	HEMA	1.01	Lucerin TPO-L	30	NA	部分固化 -转移
比较例 D	0	HEMA	1.01	Darocur 1173	30	NA	部分固化 -转移
比较例 E	0	BisGMA/TEGD MA (50/50)	1.00	Lucerin TPO-L	32	NA	部分固化 -转移
NA	0	BisGMA/TEGD MA (50/50)	1.00	Darocur 1173	30	NA	部分固化 -转移

[0260] 结果表明,可聚合离子液体的引入可改善在空气中的固化。实例 13、18、19 和 22 证实,对于 HEMA 或 TEGMA 与 PIL-D 的共混物,优选 Darocur 1173 光引发剂。

[0261] UV 固化白色涂料实例:

[0262] 在快速混合杯中混合所示可聚合离子液体、TEGDMA、二氧化钛 (TiO<sub>2</sub>) 和 UV 引发剂 (Darocur 1173, 来自 Ciba), 以形成白色涂料组合物。用棉签在载玻片上施加一滴涂层并用该棉签让溶液铺展开。让经涂布的载玻片在空气气氛下通过 Fusion F 300UV 固化线。使用 UV H- 灯泡, 在 9fpm 下于空气中如下测定 UV 强度, 总能量密度 (mJ/cm<sup>2</sup>) 为 :UVA1004, UVB 987, UVC 153, UVV 1232。

[0263] 固化后用棉签接触样品以检查固化程度。将固化程度评定为固化或未固化。详细配方、固化速度和固化结果在下表中列出。

[0264]

组合物					固化线速度和固化结果		
PIL	PIL 重量(g)	TiO <sub>2</sub> 重量(g)	TEGDMA 重量(g)	UV 引发剂 重量(mg)	3fpm	9fpm	23fpm
PIL-D	2.0	0.30	NA	0.0690	表面固化 -白色	表面固化 -白色	表面固化 -白色
PIL-A	2.0	0.30	NA	0.0730	表面固化 -棕褐色	表面固化 -棕褐色	表面固化 -白色
PIL-D	1.8	0.30	0.20	0.0650	表面固化 -棕褐色	表面固化 -棕褐色	表面固化 -白色
PIL-A	1.8	0.30	0.20	0.0680	表面固化 -棕褐色	表面固化 -棕褐色	表面固化 -白色
PIL-D	1.6	0.30	0.40	0.0700	表面固化 -棕褐色	表面固化 -棕褐色	表面固化 -白色
PIL-A	1.1	0.20	0.28	0.0457	表面固化 -白色	表面固化 -白色	表面固化 -白色
比较例	0.0	0.30	2.00	0.0680	未固化	未固化	未固化