(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106232575 B
(45)授权公告日 2020.02.21

(21)申请号 201580011351.5
(22)申请日 2015.03.20
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106232575 A
(43)申请公布日 2016.12.14
(30)优先权数据
2014-078190 2014.04.04 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.08.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/058619 2015.03.20
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2015/151885 JA 2015.10.08
(73)专利权人 优迈特株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 宫村拓大 小金敬介 池田直
(74)专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100
代理人 刘多益 董庆
(51)Int.Cl.
C07C 271/16(2006.01)
C07C 269/06(2006.01)
C08F 20/34(2006.01)
C07B 61/00(2006.01)
(56)对比文件
JP 昭58-194839 A,1983.11.12,
CN 102002129 A,2011.04.06,
CN 1139950 A,1997.01.08,
审查员 王博

权利要求书2页 说明书18页

(54)发明名称

具有聚合性官能团和氟原子团的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物及其制造方法

(57)摘要

本发明提供一种能够溶于烃类溶剂且疏水疏油性也优异的含氟单体及其制造方法。一种以下述通式表示的具有聚合性官能团和氟原子团的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物：$C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4COO-Z-(CONHR)_d$。该羧酸酯·氨基甲酸酯化合物的制造方法的特征在于，使具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与聚亚烷基二醇、环烷二甲醇或多元醇发生反应，形成羟基氨基甲酸酯，然后使该羟基氨基甲酸酯与全氟聚醚羧酰卤反应。

CN 106232575 B

1.一种羧酸酯·氨基甲酸酯化合物,其以通式[I]表示,并具有聚合性官能团和氟原子团,

$C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4COO-Z-(CONHR)_d$ [I]

其中,a为1～3的整数,b为1～4的整数,c为0～50的整数,d为1～3的整数;Z是2～4价的有机连结基团,并且是以$-(C_eH_{2e}O)_f-$、或$-CH_2$(环$-C_gH_{2g-2}$)CH_2O-、或$-C_hH_{2h+1-i}O_i-$表示的不含过氧化物的醇衍生物;e为1～6的整数,f为1～12的整数,g为3～6的整数,h为2～12的整数,i为1～3的整数;R为以下述通式[II]表示的聚合性官能团,

$H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-$ [II]

其中,R^1为氢原子或甲基,R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$,R^3为氢原子或甲基。

2.一种羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法,其特征在于,使以通式[IV]表示的具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与以通式[III-1]表示的聚亚烷基二醇或以[III-2]表示的环烷二甲醇或以通式[III-3]表示的直链型或分枝型多元醇发生反应,形成以通式[V-1]或通式[V-2]或通式[V-3]表示的羟基氨基甲酸酯,然后使所述羟基氨基甲酸酯与以[VI]表示的全氟聚醚羧酰卤反应,

$HO(C_eH_{2e}O)_fH$ [III-1]

$HOCH_2$(环$-C_gH_{2g-2}$)CH_2OH [III-2]

$HOC_hH_{2h+1-i}(OH)_i$ [III-3]

其中,e为1～6的整数,f为1～12的整数,g为3～6的整数,h为2～12的整数,i为1～3的整数,

$H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-NCO$ [IV]

其中,R^1为氢原子或甲基,R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$,R^3为氢原子或甲基,

$HO(C_eH_{2e}O)_fCONHR$ [V-1]

$HOCH_2$(环$-C_gH_{2g-2}$)$CH_2OCONHR$ [V-2]

$HOC_hH_{2h+1-i}(OCONHR)_i$ [V-3]

其中,e为1～6的整数,f为1～12的整数,g为3～6的整数,h为2～12的整数,i为1～3的整数;R为以下述通式[II]表示的聚合性官能团,

$H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-$ [II]

其中,R^1为氢原子或甲基,R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$,R^3为氢原子或甲基,

$C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4CO-X$ [VI]

其中,X为卤素原子,a为1～3的整数,b为1～4的整数,c为0～50的整数。

3.如权利要求2所述的羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法,其特征在于,在使所述以通式[IV]表示的具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与所述以通式[III-1]表示的聚亚烷基二醇或所述以[III-2]表示的环烷二甲醇或所述以通式[III-3]表示的多元醇发生反应之际,使用有机金属催化剂或碱性催化剂。

4.如权利要求3所述的羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法,其特征在于,使用有机金属锡衍生物或含氮杂环化合物衍生物作为所述有机金属催化剂或所述碱性催化剂。

5.如权利要求2所述的羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法,其特征在于,在使所述以通式[V-1]或通式[V-2]或通式[V-3]表示的羟基氨基甲酸酯与所述以通式[VI]表示的全氟聚醚羧酰卤反应之际,在卤化氢捕获剂的存在下进行反应。

6.如权利要求5所述的羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法,其特征在于,使用碱金属氟化物作为所述卤化氢捕获剂。

具有聚合性官能团和氟原子团的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具有聚合性官能团和氟原子团的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物及其制造方法。

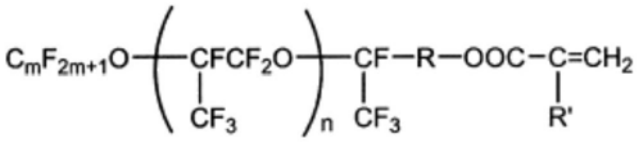
背景技术

[0002] 分子中具有氟原子的化合物通常热稳定性或化学稳定性优异，而且兼具良好的光学特性和表面活性特性。因此，分子中具有氟原子的化合物被广泛用于监控图像等的防反射膜、光纤等的包层剂、涂敷剂等用途。

[0003] 分子中具有氟原子的化合物的例子有含氟酯类化合物或含氟醚类化合物等单体。由这些单体得到的均聚物或共聚物作为针对上述用途而具有各种化学结构的物质被开发并使用。

[0004] 专利文献1公开了作为含氟酯类化合物单体的代表性例子的以下述通式表示的含氟丙烯酸酯。

[0005] [式1]

[0006] 

[0007] 其中，R为2价的有机连结基团，R'为氢原子或甲基，n为0或整数，m为整数。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1：日本专利特开昭58-194839号公报

发明内容

[0011] 本发明所要解决的技术问题

[0012] 然而，这种含氟单体难溶于廉价的烃类溶剂而只溶于氟类溶剂，因此存在价格或法规方面使用受限的问题。

[0013] 实际上，专利文献1所公开的含氟单体虽能发挥疏水疏油性，但存在难溶于常用溶剂、与其它树脂混合时发生相分离的问题。

[0014] 本发明是鉴于上述情况而完成的发明。即，本发明的目的在于提供一种能够溶于烃类溶剂且疏水疏油性优异的含氟单体及其制造方法。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明人为了提高含氟单体对烃类溶剂的溶解性，研究了向具有氟原子团(具有多个氟原子的官能团)和聚合性官能团的单体导入各种烃基的方案。另外，还对氟原子团的化学结构或各官能团的键合方式等进行了研究。结果发现，通过使用聚醚基或环状脂族基团作为烃基来形成具有烃基配置在氟原子团与聚合性官能团中间的特定化学结构的单体，

能够形成对烃类溶剂的溶解性或与固化树脂的相溶性优异的含氟单体。

[0017] 本发明是在反复进行这样的研究下最终完成的发明。即，本发明是具有以下构成的发明。

[0018] 本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物是以通式[I]表示的、具有聚合性官能团和氟原子团的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物。

[0019] $C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4COO-Z-(CONHR)_d$ [I]

[0020] 其中，a为1～3的整数，b为1～4的整数，c为0～50的整数，d为1～3的整数。Z是2～4价的有机连结基团，并且是以$-(C_eH_{2e}O)_f-$、或$-CH_2(环-C_gH_{2g-2})CH_2O-$、或$-C_hH_{2h+1-i}O_i-$表示的不含过氧化物的醇衍生物。e为1～6的整数，f为1～12的整数，g为3～6的整数，h为2～12的整数，i为1～3的整数。R为以下述通式[II]表示的聚合性官能团。

[0021] $H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-$ [II]

[0022] 其中，R^1为氢原子或甲基，R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$，R^3为氢原子或甲基。

[0023] 另外，本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯的制造方法的特征在于，使以通式[IV]表示的具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与以通式[III-1]表示的聚亚烷基二醇或以[III-2]表示的环烷二甲醇或以通式[III-3]表示的直链型或分枝型多元醇发生反应，形成以通式[V-1]或通式[V-2]或通式[V-3]表示的羟基氨基甲酸酯，然后使该羟基氨基甲酸酯与以[VI]表示的全氟聚醚羧酰卤反应。

[0024] $HO(C_eH_{2e}O)_fH$ [III-1]

[0025] $HOCH_2(环-C_gH_{2g-2})CH_2OH$ [III-2]

[0026] $HOC_hH_{2h+1-i}(OH)_i$ [III-3]

[0027] 其中，e为1～6的整数，f为1～12的整数，g为3～6的整数，h为2～12的整数，i为1～3的整数。

[0028] $H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-NCO$ [IV]

[0029] 其中，R^1为氢原子或甲基，R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$，R^3为氢原子或甲基。

[0030] $HO(C_eH_{2e}O)_fCONHR$ [V-1]

[0031] $HOCH_2(环-C_gH_{2g-2})CH_2OCONHR$ [V-2]

[0032] $HOC_hH_{2h+1-i}(OCONHR)_i$ [V-3]

[0033] 其中，e为1～6的整数，f为1～12的整数，g为3～6的整数，h为2～12的整数，i为1～3的整数。R为以下述通式[II]表示的聚合性官能团。

[0034] $H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-$ [II]

[0035] 其中，R^1为氢原子或甲基，R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$，R^3为氢原子或甲基。

[0036] $C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4CO-X$ [VI]

[0037] 其中，X为卤素原子，a为1～3的整数，b为1～4的整数，c为0～50的整数。

[0038] 发明效果

[0039] 本发明的含氟单体能够溶于烃类溶剂且疏水疏油性优异。另外，本发明的含氟单体的制造方法能够通过简便的工序高收率地得到所述含氟单体。

具体实施方式

[0040] 下面，对本发明的实施方式进行详细说明。但是，本发明的范围不限于下述具体例

子。

[0041] 本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯化合物的制造方法的特征在于，使具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与聚亚烷基二醇、环烷二甲醇或多元醇发生反应，然后使其与具有全氟聚醚基的酰卤反应。

[0042] 若进一步详细例示，则该方法是使异氰酸酯丙烯酸烷基酯、异氰酸酯甲基丙烯酸烷基酯或(二丙烯酰氧基甲基)烷基异氰酸酯等在催化剂存在下与聚亚烷基二醇、环烷二甲醇或多元醇发生反应，然后在卤化氢捕获剂存在下与含有全氟醚基的酰卤发生反应，以制造含氟聚合性单体的方法。

[0043] 首先，对前段反应进行说明。

[0044] 前段反应是使以通式[IV]表示的具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物与以通式[III-1]表示的聚亚烷基二醇或以[III-2]表示的环烷二甲醇或以通式[III-3]表示的多元醇发生反应，以得到以通式[V-1]或通式[V-2]或通式[V-3]表示的羟基氨基甲酸酯的反应。

[0045] 聚亚烷基二醇以下述通式[III-1]表示。

[0046] $HO(C_eH_{2e}O)_fH$ [III-1]

[0047] 其中，e为1～6的整数，f为1～12的整数。

[0048] 另外，环烷二甲醇以下述通式[III-2]表示。

[0049] $HOCH_2$(环-C_gH_{2g-2})CH_2OH [III-2]

[0050] 其中，g为3～6的整数。

[0051] 另外，多元醇以下述通式[III-3]表示。

[0052] $HOC_hH_{2h+1-i}(OH)_i$ [III-3]

[0053] 其中，h为2～12的整数，i为1～3的整数。该多元醇的碳链既可以是直链型的也可以是分枝型的，对羟基的键合位置不作限定。另外，该多元醇不含过氧化物。

[0054] 作为聚亚烷基二醇，可使用乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、三丙二醇、聚丙二醇等。

[0055] 作为环烷二甲醇，可使用环丙烷二甲醇、环丁烷二甲醇、环戊烷二甲醇、环己烷二甲醇等。

[0056] 作为直链型或分枝型的多元醇，对羟基的键合位置不作限制，可使用乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、庚二醇、辛二醇、壬二醇、癸二醇、十一烷二醇、十二烷二醇、丙三醇、丁三醇、戊三醇、己三醇、庚三醇、辛三醇、壬三醇、癸三醇、十一烷三醇、十二烷三醇、丁四醇、戊四醇、己四醇、庚四醇、辛四醇、壬四醇、癸四醇、十一烷四醇、十二烷四醇、季戊四醇等。

[0057] 具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物以下述通式[IV]表示。

[0058] $H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-NCO$ [IV]

[0059] 其中，R^1为氢原子或甲基，R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$，R^3为氢原子或甲基。

[0060] 具有聚合性官能团的异氰酸酯化合物有异氰酸酯丙烯酸烷基酯、异氰酸酯甲基丙烯酸烷基酯、(二丙烯酰氧基甲基)烷基异氰酸酯等。具体而言，可使用异氰酸酯丙烯酸甲酯、异氰酸酯丙烯酸乙酯、异氰酸酯丙烯酸丙酯、异氰酸酯甲基丙烯酸甲酯、异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯、异氰酸酯甲基丙烯酸丙酯、(二丙烯酰氧基甲基)甲基异氰酸酯、(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯、(二丙烯酰氧基甲基)丙基甲基异氰酸酯等。从获取性的问题考虑而

特别优选使用异氰酸酯丙烯酸乙酯(昭和电工株式会社(昭和電工社)制造,Karenz(カレンズ)AOI)、或异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯(昭和电工株式会社制造,Karenz MOI)、1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯(昭和电工株式会社制造,Karenz BEI)。

[0061] Karenz AOI:$H_2C=CHCOOCH_2CH_2NCO$

[0062] Karenz MOI:$H_2C=C(CH_3)COOCH_2CH_2NCO$

[0063] Karenz BEI:$(H_2C=CHCOOCH_2)_2C(CH_3)NCO$

[0064] 这些异氰酸酯(二)(甲基)丙烯酸烷基酯等异氰酸酯化合物的用量相对于以通式[III-1]或通式[III-2]或通式[III-3]表示的醇的(羟基数-1)通常为1～1.5倍摩尔。既可以有溶剂也可以没有溶剂,在使用溶剂的场合下,使用芳族类、酮类、醚类。优选使用甲苯、甲基异丁酮、二丁醚等。反应温度不作特别限制,但从易于控制、抑制反应体系中不希望的聚合的目的考虑,优选在室温～60℃左右。

[0065] 另外,在使异氰酸酯化合物与聚亚烷基二醇或环烷二甲醇或多元醇反应之际,为了使反应顺利进行,优选使用有机金属催化剂或碱性催化剂。作为有机金属催化剂,可使用二月桂酸二丁基锡、辛酸锡、环烷酸铅等。作为碱性催化剂,可使用1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯、1,4-二氮杂双环[2.2.2]辛烷、二[(2-二甲基氨基)乙基]醚、1,1,6,6-四甲基己二胺等。优选使用二月桂酸二丁基锡这样的有机金属锡衍生物或1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯这样的含氮杂环式化合物衍生物。

[0066] 通过异氰酸酯化合物与聚亚烷基二醇或环烷二甲醇或多元醇的反应,生成了与起始物质相对应的羟基氨基甲酸酯。

[0067] 羟基氨基甲酸酯以下述通式[V-1]或通式[V-2]或通式[V-3]表示。

[0068] $HO(C_eH_{2e}O)_fCONHR$ [V-1]

[0069] $HOCH_2$(环-C_gH_{2g-2})$CH_2OCONHR$ [V-2]

[0070] $HOC_hH_{2h+1-i}(OCONHR)_i$ [V-3]

[0071] 其中,e为1～6的整数,f为1～12的整数,g为3～6的整数,h为2～12的整数,i为1～3的整数。R为以下述通式[II]表示的聚合性官能团。

[0072] $H_2C=C(R^1)COOCH_2CR^2R^3-$ [II]

[0073] 其中,R^1为氢原子或甲基,R^2为氢原子或$CH_2=CHCOOCH_2-$,R^3为氢原子或甲基。

[0074] 下面,对后段反应进行说明。

[0075] 后段反应是使上述羟基氨基甲酸酯与以通式[VI]表示的全氟聚醚羧酰卤发生反应得到羧酸酯·氨基甲酸酯的反应。

[0076] 全氟聚醚羧酰卤以下述通式[VI]表示。

[0077] $C_aF_{2a+1}O-(C_bF_{2b}O)_c-C_2F_4CO-X$ [VI]

[0078] 其中,X为卤素原子,a为1～3的整数,b为1～4的整数,c为0～50的整数。

[0079] 作为全氟聚醚羧酰卤的具体例子,可使用下述的物质。

[0080] (a)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,17,18,18,18-二十氟-3,6,9,12,15-五氧杂-2,5,8,11,14-五(三氟甲基)十八酰氟、

[0081] (b)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,17,17-十八氟-3,6,9,12,15-五氧杂-2,5,8,11,14-五(三氟甲基)十七酰氟、

[0082] (c)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,16-十六氟-3,6,9,12,15-五氧

杂-2,5,8,11,14-五(三氟甲基)十六酰氟、

[0083] (d)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,19,19,20,22,22,23,25,25,26,28,28,29,29,30,30,30-三十二氟-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九(三氟甲基)三十酰氟、

[0084] (e)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,19,19,20,22,22,23,25,25,26,28,28,29,29,29-三十氟-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九(三氟甲基)二十九酰氟、

[0085] (f)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,19,19,20,22,22,23,25,25,26,28,28,28-二十八氟-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九(三氟甲基)二十八酰氟、

[0086] (g)2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,13,13,14,14,15,15,15-二十三氟-4,8,12-三氧杂十五酰氟、

[0087] (h)2,2,3,3,5,5,6,6,7,7,9,9,10,10,11,11,13,13,14,14,15,15,17,17,18,18,19,19,21,21,22,22,23,23,25,25,26,26,27,27,29,29,30,30,31,31,31-四十七氟-4,8,12,16,20,24,28-七氧杂三十一酰氟。

[0088] 其中,优选使用:

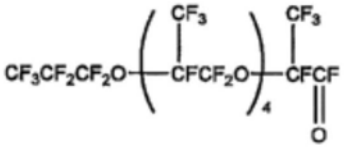
[0089] (a)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,17,18,18,18-二十氟-3,6,9,12,15-五氧杂-2,5,8,11,14-五(三氟甲基)十八酰氟、

[0090] (d)2,4,4,5,7,7,8,10,10,11,13,13,14,16,16,17,19,19,20,22,22,23,25,25,26,28,28,29,29,30,30,30-三十二氟-3,6,9,12,15,18,21,24,27-九氧杂-2,5,8,11,14,17,20,23,26-九(三氟甲基)三十酰氟等。

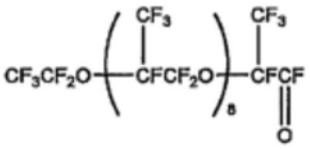
[0091] 上述全氟聚醚羧酰卤的化学式如下图所示。

[0092] [式2]

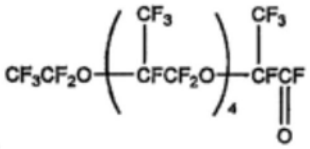
(a)



(e)



(b)

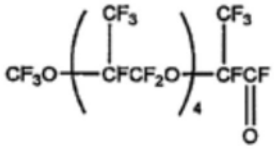


(f)

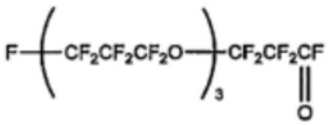


[0093]

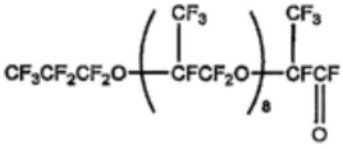
(c)



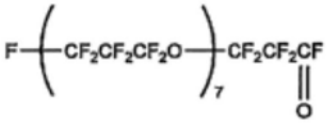
(g)



(d)



(h)



[0094] 羟基氨基甲酸酯与全氟聚醚羧酰卤的反应通过以相对于含有全氟醚基的酰卤为通常1.1倍～2倍摩尔的量使用羟基氨基甲酸酯[含有羟基的(二)(甲基)丙烯酸酯]的脱卤化氢缩合反应来进行。

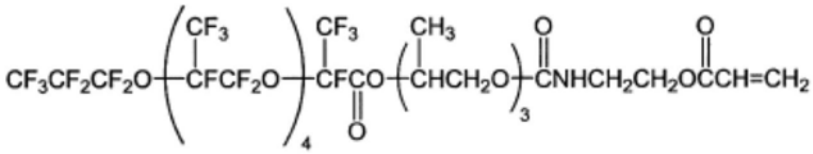
[0095] 作为反应溶剂,只要是对该反应呈惰性,任何溶剂都可使用。通常使用氟类溶剂。具体而言,可使用ASAHIKLIN(アサヒクリン)AK225(旭硝子株式会社(旭硝子社)制造)、ASAHIKLIN AE3000(旭硝子株式会社制造)、Novec(ノベック)HFE(住友3M株式会社(住友スリーエム社)制造)、Vertrel(バートレル)XF(杜邦公司(デュポン社)制造)、Fluorinert(フロリナート)FC-72(住友3M株式会社制造)等。优选为ASAHIKLIN AK225(旭硝子株式会社制造)。

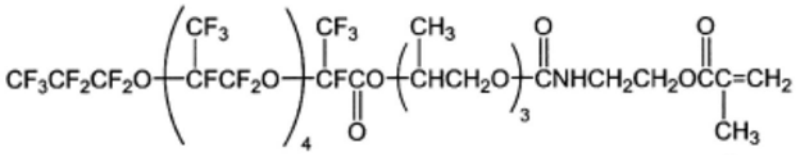
[0096] 该反应由于是脱卤化氢反应,因此优选在卤化氢捕获剂的存在下进行。作为卤化氢捕获剂,一般可使用碱金属氟化物即氟化锂、氟化钠、氟化钾,或有机胺化合物即三乙胺、三丁胺。其中,从所生成的氟化氢的保持能力或价格方面考虑,优选使用氟化钠等碱金属氟化物或三乙胺。卤化氢捕获剂的使用比例相对于全氟聚醚羧酰卤在2～8倍摩尔、优选在2.1～3.0倍摩尔的范围内。

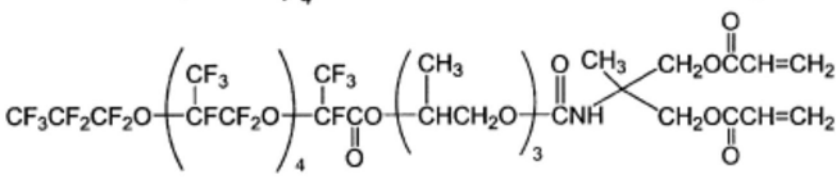
[0097] 所得到的羧酸酯·氨基甲酸酯具有聚合性官能团,因此优选向反应体系内加入作为聚合抑制剂的氢醌单甲醚(对甲氧基苯酚)或氢醌后进行反应。

[0098] 作为按照上述方式合成得到的本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯,可例示例如以下这样的化合物。

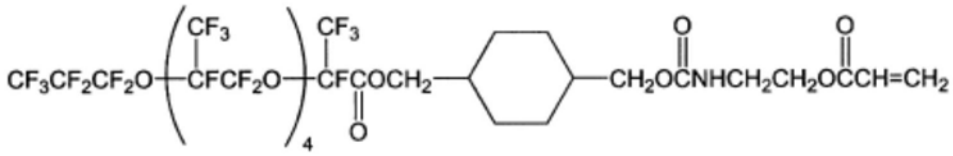
[0099] [式3]

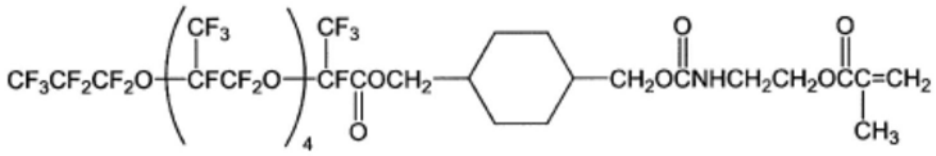


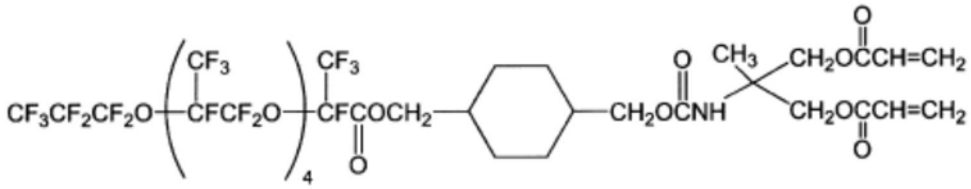




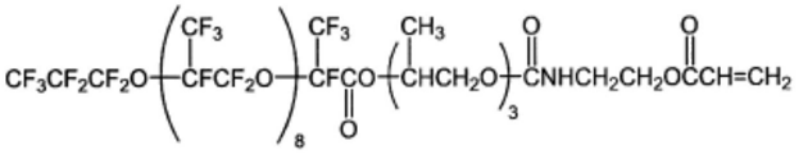
[0100]

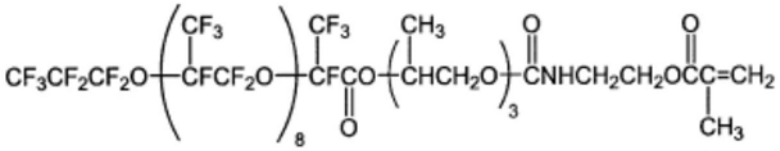


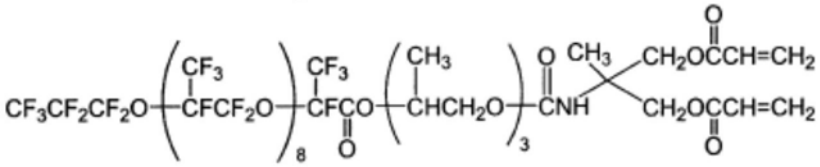




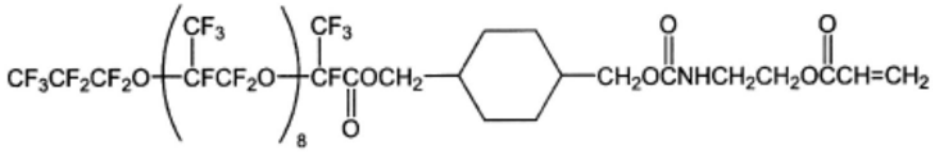
[0101] [式4]

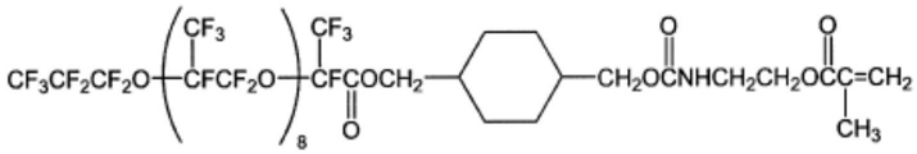


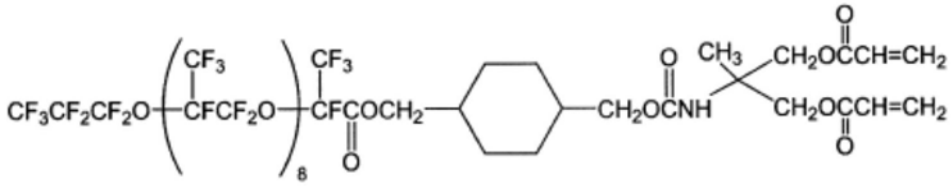




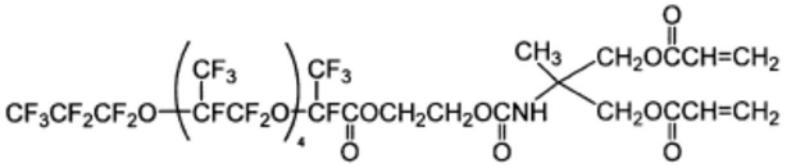
[0102]

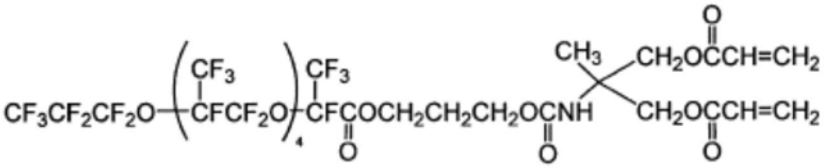




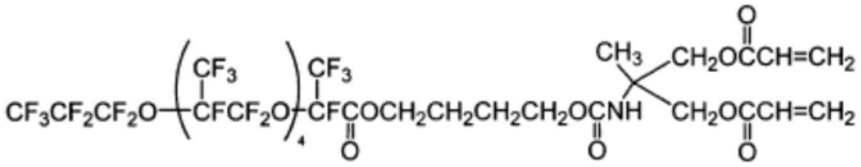


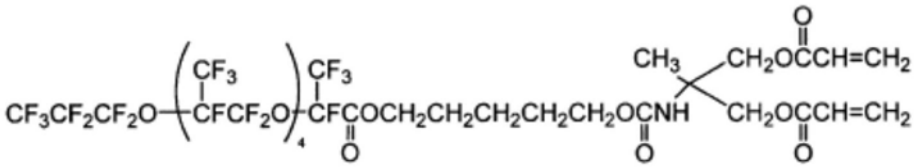
[0103] [式5]

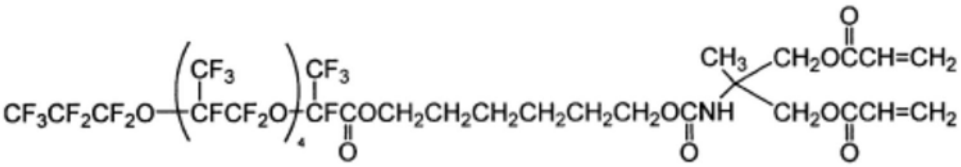




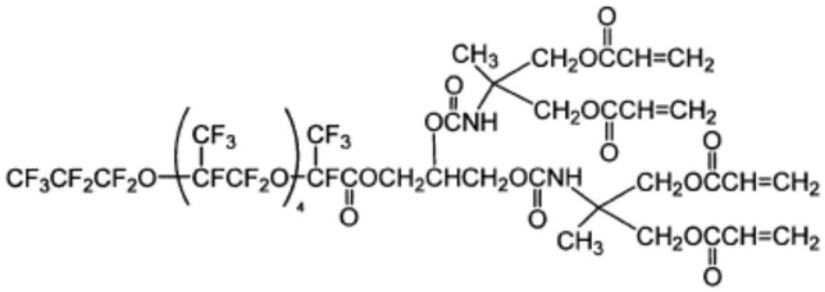
[0104]

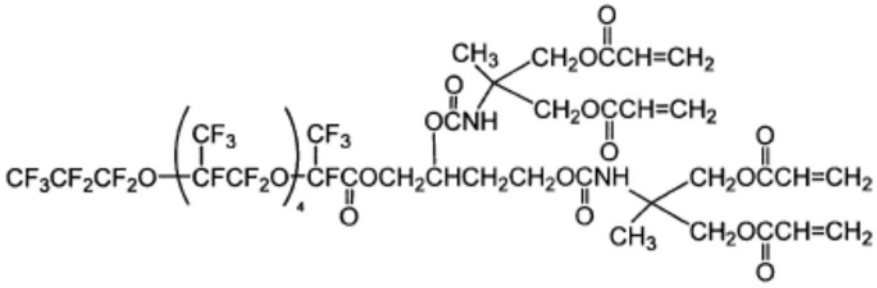




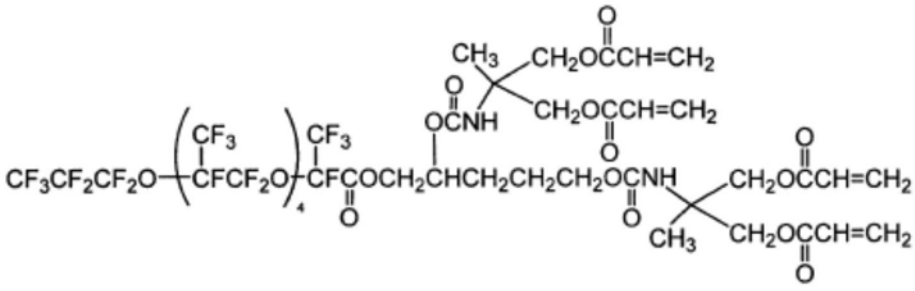


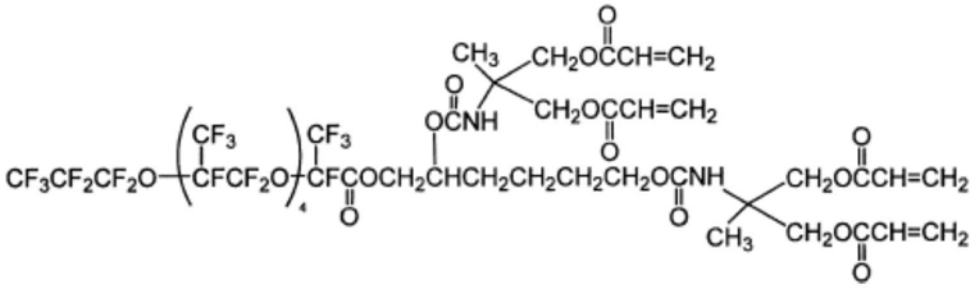
[0105] [式6]



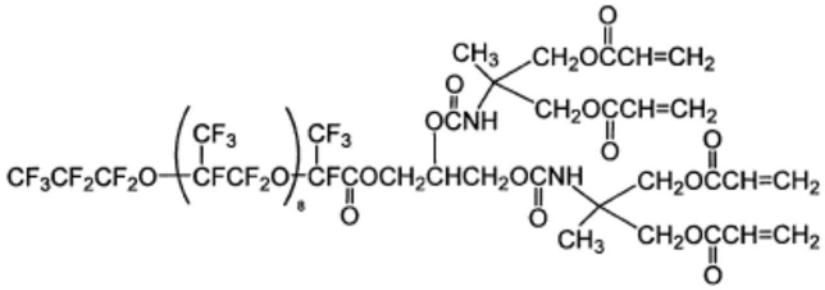


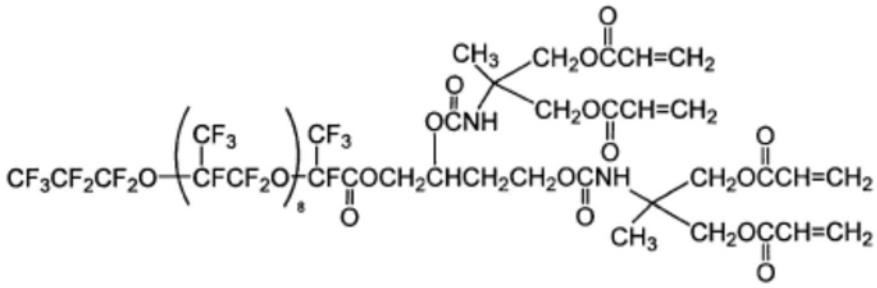
[0106]



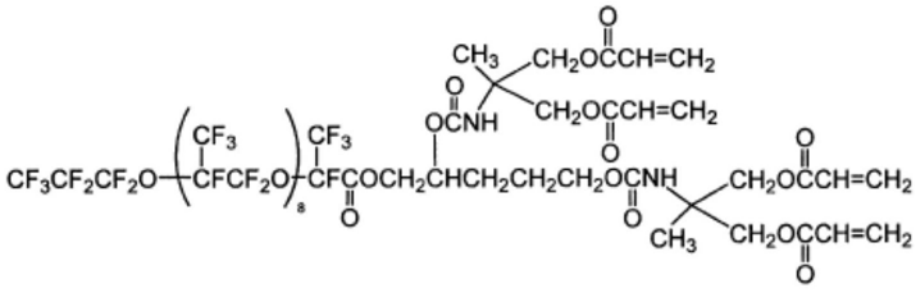


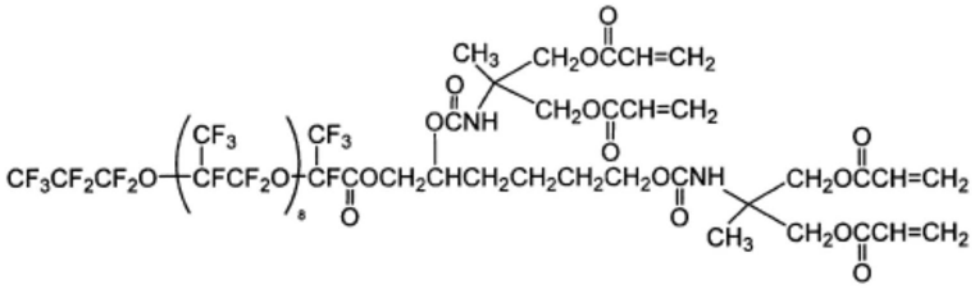
[0107] [式7]



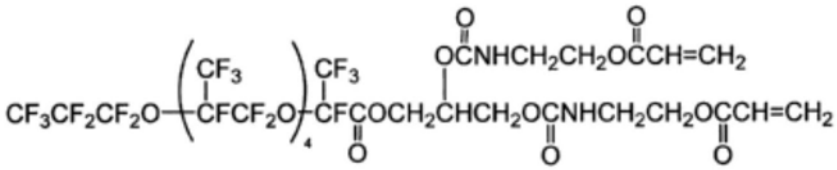


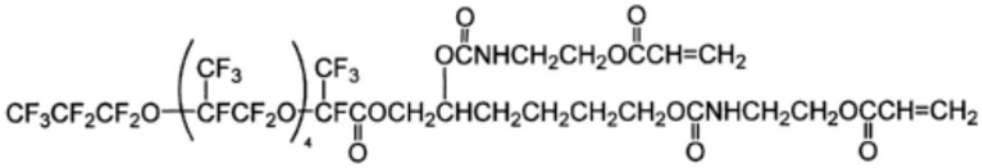
[0108]



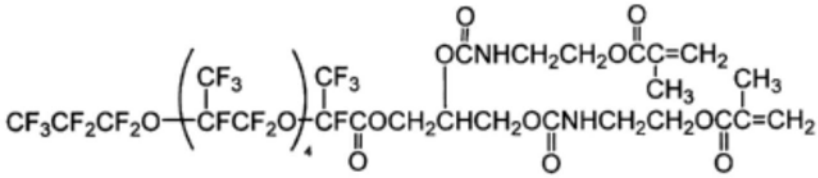


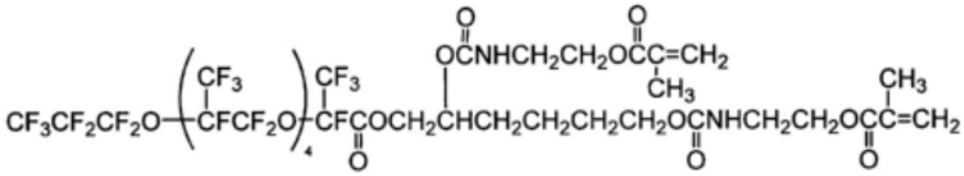
[0109] [式8]





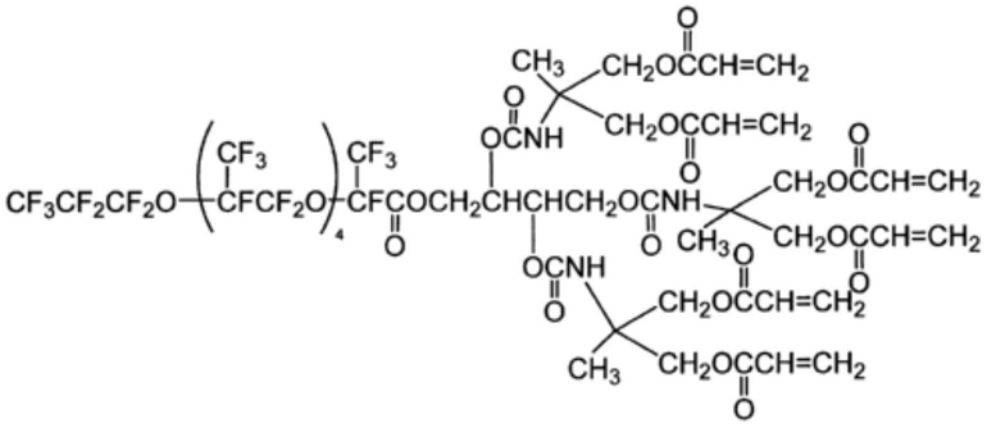
[0110]

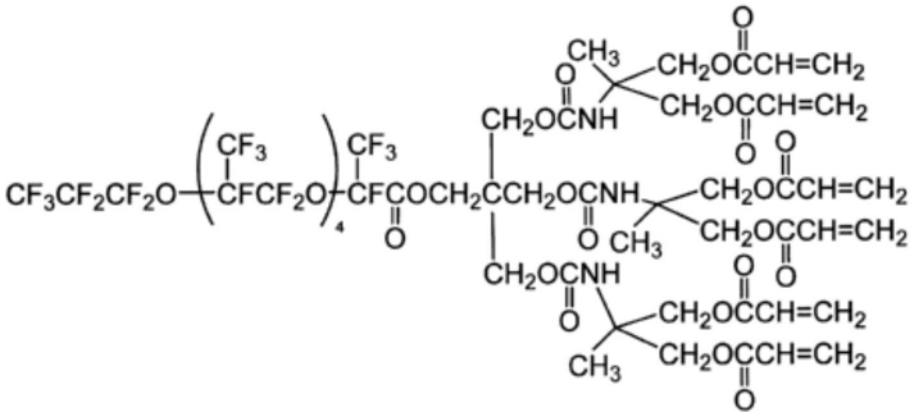




[0111] [式9]

[0112]





[0113] 本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯的含氟聚醚(二)(甲基)丙烯酸酯由于在分子中具有聚合性官能团、氟原子团、烃基，因而能够不损害疏水性、疏油性、耐指纹性、防污性地发挥对常用溶剂的溶解性、与固化性树脂的相溶性。另外，由于1分子中具有多个氟原子，因而热稳定性、化学稳定性优异，而且具有良好的光学特性和表面活性特性。

[0114] 而且，本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯由于能够通过可见光、紫外线、电子射线等能量射线固化，因而可用于感光性固化型油墨、涂料、电子射线固化型粘合剂等应用。另外，由于还能够作为多官能性单体合成，因而能够以三维结构交联，可作为各种树脂的交联剂、改性剂等来使用。其结果是能够有望提高或改善硬度、强度、耐热性、耐候性、耐化学性等物性。

[0115] 本发明的羧酸酯·氨基甲酸酯由于分子中的氟含量高而呈现出低折射率。因此，能够作为显示器等的防反射膜、光纤等的包层材料来利用。而且，利用表面活性特性，其还能够用于各种脱模用涂敷剂、表面改性剂、疏水疏油剂等之中。

[0116] 实施例

[0117] 在下文中给出实施例，但本发明并不限于这些实施例。

[0118] (实施例1)

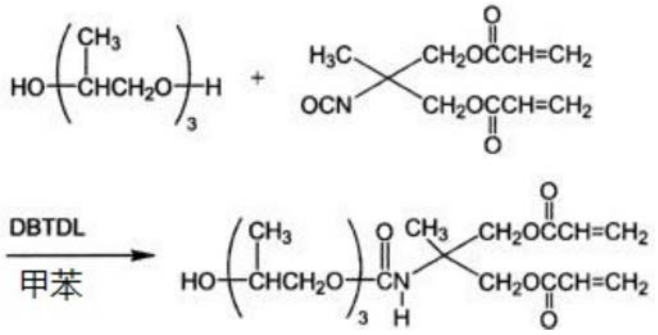
[0119] 向200g甲苯中加入307.6g(1.60摩尔)的三丙二醇、1.01g的二月桂酸二丁基锡(DBTDL)，在搅拌下滴入430.8g(1.80摩尔)的1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯，搅拌5小时。利用GC(气相色谱)确认1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯的消失，认为反应结束。产量为637.2g，收率为92.3％。

[0120] 然后，将164.4g(0.381摩尔)的分离出的产物溶解于300g的HCFC-225ca/HCFC-225cb混合溶剂(旭硝子株式会社制造的ASAHIKLIN AK225)中，加入44.1g(1.05摩尔)的

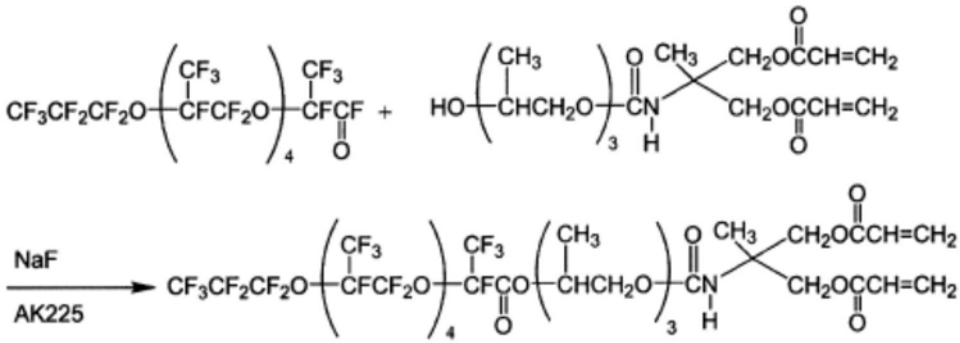
NaF。然后在搅拌下滴入350g(0.351摩尔)的含氟聚醚的酰卤,搅拌2小时。利用NMR确认酰卤峰的消失,认为反应结束。产量为440.2g,收率为89.1%,纯度为95.6%。

[0121] 实施例1的反应按照以下两个反应式进行。

[0122] [式10]

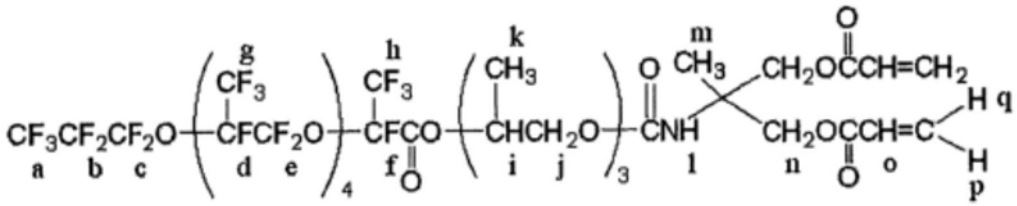
[0123] 

[0124] [式11]

[0125] 

[0126] 实施例1的产物的NMR鉴定结果如下所述。确认进行了上述实施例1的反应,并得到了具有下述化学结构的羧酸酯·氨基甲酸酯。

[0127] [式12]

[0128] 

[0129] ^{19}F-NMR[$(CD_3)_2CO$、C_6F_6]

[0130] σ(ppm):-143.8:d,-130.2:f,-128.7:b,-81.4:c,-80.6:e,-79.1:a,g,h

[0131] ^{1}H-NMR[$(CD_3)_2CO$]

[0132] σ(ppm):1.0～1.4:k,1.4:m,3.5～4.1:i,j,4.4:n,5.9:q,6.2:p,6.4:o

[0133] (实施例2)

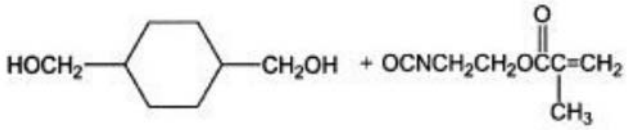
[0134] 向200g甲苯中加入225.9g(1.60摩尔)的环己烷二甲醇、1.01g的二月桂酸二丁基锡(DBTDL),在搅拌下滴入279.3g(1.80摩尔)的异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯,搅拌5小时。利用GC确认异氰酸酯甲基丙烯酸乙酯的消失,认为反应结束。产量为431.8g,收率为90.1%。

[0135] 然后,将113.8g(0.380摩尔)的分离出的产物溶解于300g的HCFC-225ca/HCFC-225cb混合溶剂(旭硝子株式会社制造的ASAHIKLIN AK225)中,加入44.1g(1.05摩尔)的NaF。然后在搅拌下滴入350g(0.351摩尔)的含氟聚醚的酰卤,搅拌2小时。利用NMR确认酰卤

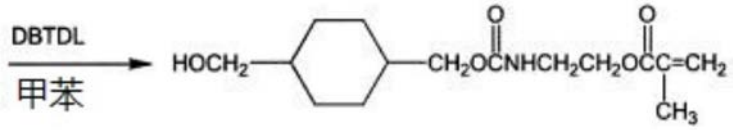
峰的消失，认为反应结束。产量为399.5g，收率为88.4％，纯度为96.7％。

[0136] 实施例2的反应按照以下两个反应式进行。

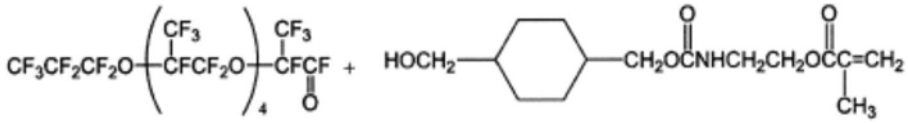
[0137] [式13]



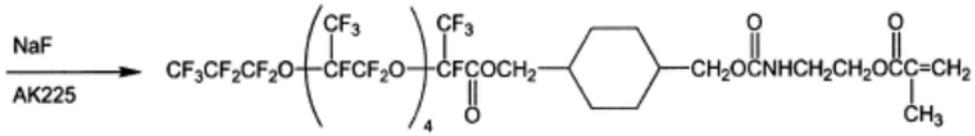
[0138]



[0139] [式14]



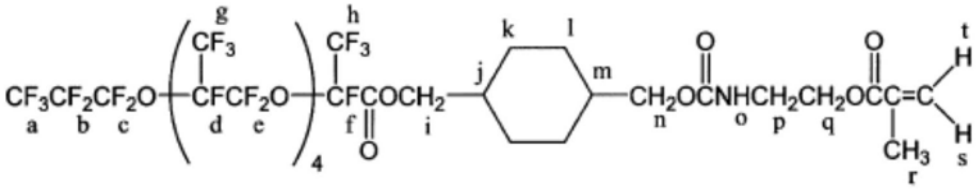
[0140]



[0141] 实施例2的产物的NMR鉴定结果如下所述。确认进行了上述实施例2的反应，并得到了具有下述化学结构的羧酸酯·氨基甲酸酯。

[0142] [式15]

[0143]



[0144] ^{19}F-NMR[$(CD_3)_2CO$、C_6F_6]

[0145] σ(ppm)：-143.5:d,-130.0:f,-128.9:b,-82.5～-76.4:a,c,e,g,h

[0146] ^{1}H-NMR[$(CD_3)_2CO$]

[0147] σ(ppm)：0.95～2.7:j,k,l,m,1.92:r 3.4:p,4.0～5.7:i,n,q,5.6:s,6.1:t,6.5:o

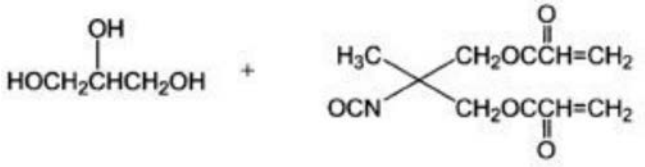
[0148] (实施例3)

[0149] 向102.6g甲苯中加入39.0g(0.423摩尔)的1,2,3-丙三醇、0.36g的二月桂酸二丁基锡(DBTDL)，在搅拌下滴入300.1g(1.25摩尔)的1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯，搅拌3小时。利用GC确认1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯的消失，认为反应结束。产量为265.3g，收率为93.2％。

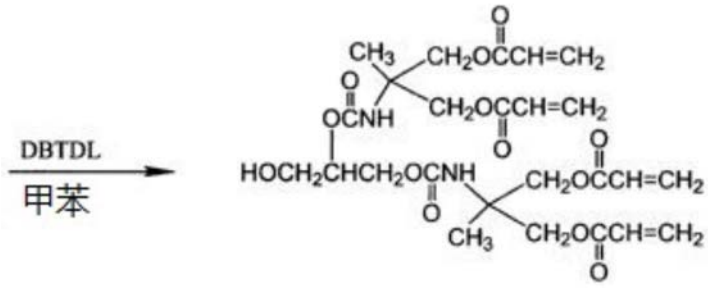
[0150] 然后，将249.7g(0.438摩尔)的分离出的产物溶解于300g的HCFC-225ca/HCFC-225cb混合溶剂(旭硝子株式会社制造的ASAHIKLIN AK225)中，加入37.90g(0.902摩尔)的NaF。然后在搅拌下滴入313.0g(0.314摩尔)的含氟聚醚的酰卤，搅拌5小时。利用NMR确认酰卤峰的消失，认为反应结束。产量为442.9g，收率为91.2％，纯度为97.2％。

[0151] 实施例3的反应按照以下两个反应式进行。

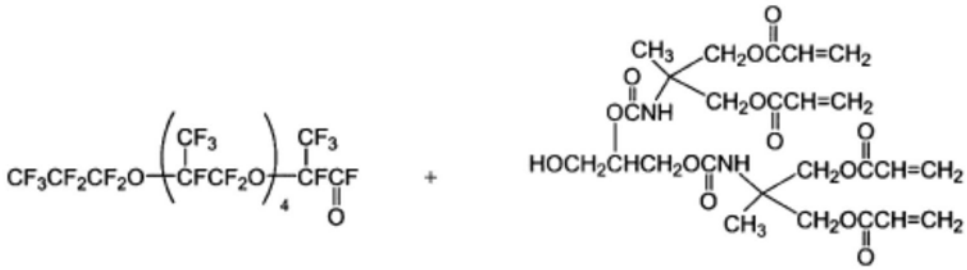
[0152] [式16]



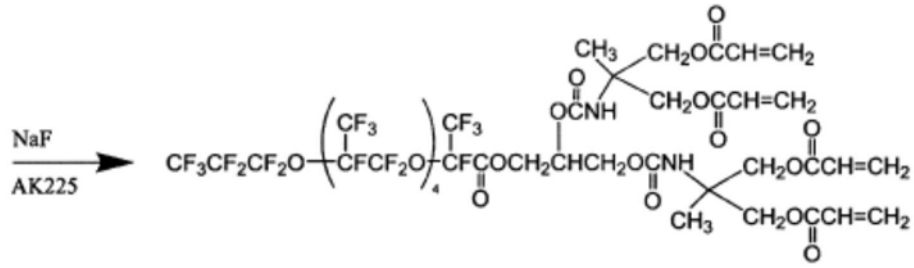
[0153]



[0154] [式17]



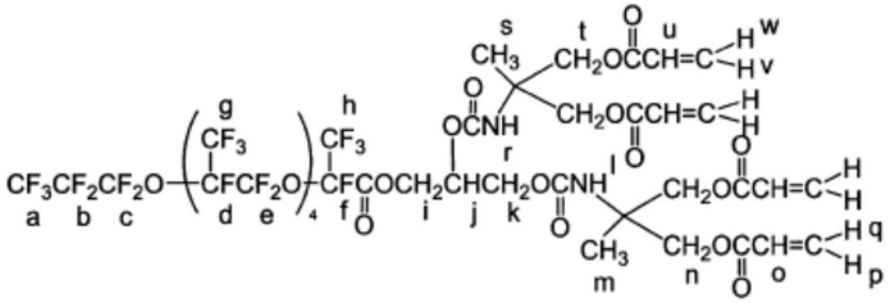
[0155]



[0156] 实施例3的产物的NMR鉴定结果如下所述。确认进行了上述实施例3的反应,并得到了具有下述化学结构的羧酸酯·氨基甲酸酯。

[0157] [式18]

[0158]



[0159] ^{19}F-NMR[$(CD_3)_2CO$、C_6F_6]

[0160] σ(ppm):-143.9:d,-130.2:f,-128.6:b,-84.3～-76.3:a,c,e,g,h

[0161] ^{1}H-NMR[$(CD_3)_2CO$]

[0162] σ(ppm):1.5:m,s 3.8～4.3:i,j,k 4.4:n,t 5.9:q,w 6.2:p,v 6.4:o,u 6.5:l,r

[0163] (实施例4)

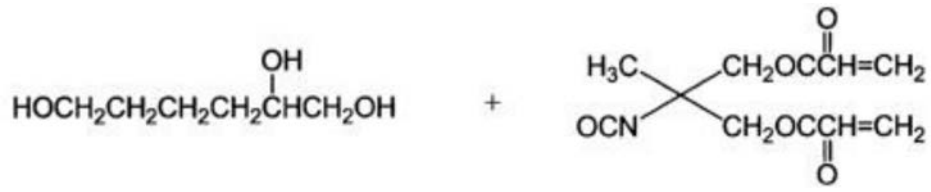
[0164] 向101.8g甲苯中加入69.4g(0.518摩尔)的1,2,6-己三醇、0.44g的二月桂酸二丁

基锡(DBTDL),在搅拌下滴入300.0g(1.25摩尔)的1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯,搅拌3小时。利用GC确认1,1-(二丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯的消失,认为反应结束。产量为318.6g,收率为92.3%。

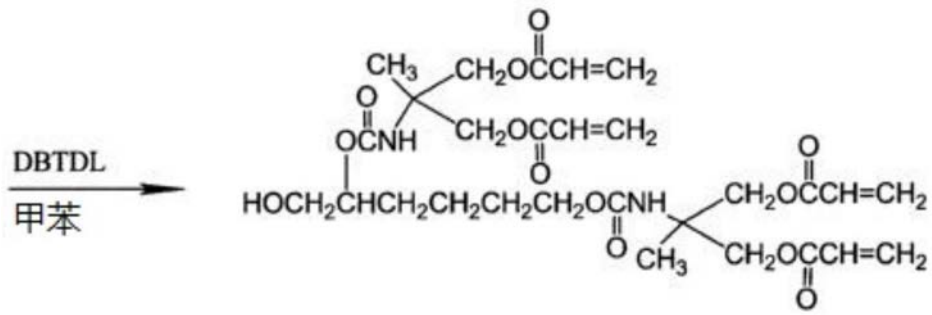
[0165] 然后,将273.8g(0.447摩尔)的分离出的产物溶解于300g的HCFC-225ca/HCFC-225cb混合溶剂(旭硝子株式会社制造的ASAHIKLIN AK225)中,加入37.88g(0.902摩尔)的NaF。然后在搅拌下滴入306.0g(0.307摩尔)的含氟聚醚的酰卤,搅拌5小时。利用NMR确认酰卤峰的消失,认为反应结束。产量为443.4g,收率为90.9%,纯度为96.2%。

[0166] 实施例4的反应按照以下两个反应式进行。

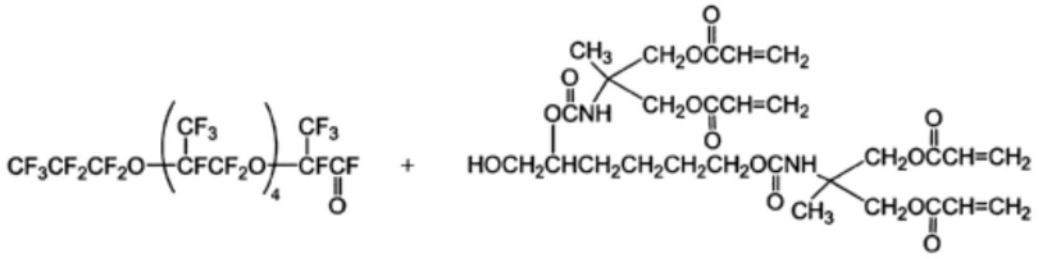
[0167] [式19]



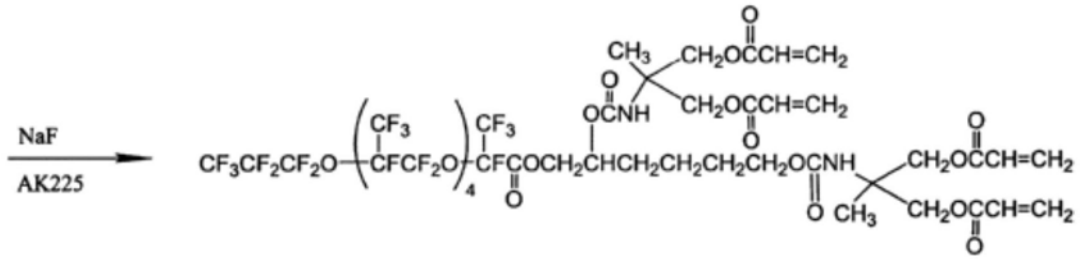
[0168]



[0169] [式20]

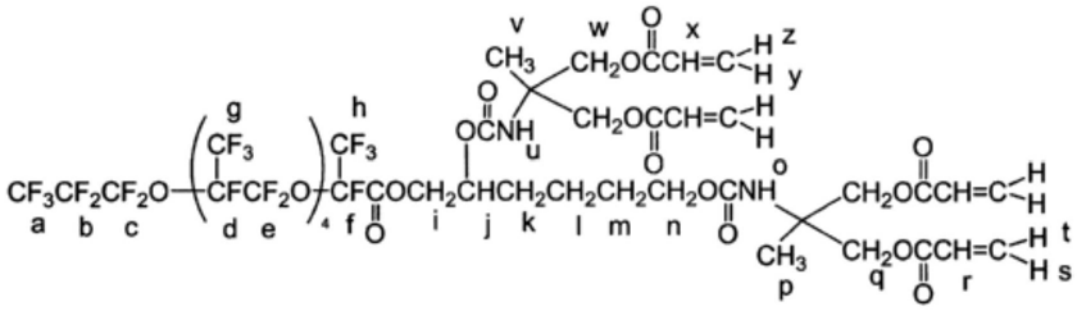


[0170]



[0171] 实施例4的产物的NMR鉴定结果如下所述。确认进行上述实施例4的反应,并得到了具有下述化学结构的羧酸酯·氨基甲酸酯。

[0172] [式21]

[0173] 

[0174] ^{19}F-NMR[$(CD_3)_2CO$、C_6F_6]

[0175] σ(ppm):-143.9:d,-130.3:f,-128.5:b,-82.3～-76.4:a,c,e,g,h

[0176] ^{1}H-NMR[$(CD_3)_2CO$]

[0177] σ(ppm):1.4:p,v 1.5～1.8:k,l,m 3.7～4.3:i,j,n 4.8:q,w 5.9:t,z 6.2:s,y 6.3～6.5:o,r,u,x