



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102471493 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201080029784. 0

代理人 张爽 樊卫民

(22) 申请日 2010. 06. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

C08G 77/62 (2006. 01)

61/221, 574 2009. 06. 30 US

61/221, 575 2009. 06. 30 US

12/792, 065 2010. 06. 02 US

12/792, 153 2010. 06. 02 US

(56) 对比文件

JP 8027425 A, 1996. 01. 30,

JP 8027425 A, 1996. 01. 30,

US 2002105728 A1, 2002. 08. 08,

US 2009050737 A1, 2009. 02. 26,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 12. 30

审查员 叶坤

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2010/039894 2010. 06. 25

(87) PCT申请的公布数据

W02011/002666 EN 2011. 01. 06

(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 杨宇 乔治·G·I·莫尔

托马斯·P·克伦

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

权利要求书3页 说明书18页

(54) 发明名称

用于制备可固化的有机氟改性聚硅氮烷的组合物和方法以及由此制备的聚硅氮烷

(57) 摘要

一种用于制备可固化的有机氟改性聚硅氮烷的组合物包含:(a) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个化学活性部位;和(b) 至少一种含氟化合物,其包含(1) 至少一个有机氟或杂有机氟部分,和(2) 至少一个能够与可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过该聚硅氮烷的至少一个化学活性部位起反应的官能团。该可固化的有机氟改性聚硅氮烷可通过将该组合物的各组分进行组合并让或促使各组分反应来制备。

1. 一种组合物,所述组合物包含:

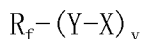
(a) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个选自硅-氮键、硅-氢键、碳-碳双键、氮-氢键以及它们的组合的化学活性部位;和

(b) 至少一种含氟化合物,其包含

(1) 至少一个有机氟或杂有机氟部分,和

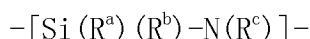
(2) 至少一个能够与所述可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过至少一个所述化学活性部位起反应的官能团;

其中所述含氟化合物为由以下通式表示的一类化合物之一:



其中 R_f 为单价或多价的、直链的、支链的、脂环族的或芳族的、氟化或全氟化的有机或杂有机基团或者它们的组合;每个 Y 独立地为共价键或者二价的直链的、支链的、脂环族的或芳族的有机或杂有机连接基团或者它们的组合;每个 X 独立地为选自异氰酸基、异硫氰酸基、环氧基、氨基、咪唑基、巯基、乙烯基以及它们的组合的亲电基团或亲核基团;和 v 为等于 R_f 的化合价的正整数。

2. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述聚硅氮烷具有包含具有以下通式的结构单元的主链:



式 I

其中每个所述 R^a 、每个所述 R^b 和每个所述 R^c 独立地为氢、有机基团、杂有机基团或者它们的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中所述有机和杂有机基团选自烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基、烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、烷基氨基、芳基氨基、烷氧基、芳氧基、芳烷基氧基以及它们的组合;或其中所述有机和杂有机基团具有 1-18 个碳原子。

4. 根据权利要求 2 所述的组合物,其中每个所述 R^a 和每个所述 R^b 选自氢、烷基、烯基、芳基以及它们的组合;且每个所述 R^c 为氢。

5. 根据权利要求 4 所述的组合物,其中所述烷基为甲基,所述烯基为乙烯基,和所述芳基为苯基。

6. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述聚硅氮烷为液体;或其中所述聚硅氮烷具有直链的、支链的或环状的结构或者它们的组合,或具有 100-50,000 的数均分子量。

7. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述含氟化合物的所述有机氟或杂有机氟部分为全氟化的部分。

8. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述含氟化合物的所述有机氟或杂有机氟部分为全氟烷基、全氟亚烷基、全氟杂烷基或全氟杂亚烷基部分。

9. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 R_f 含有 3-35 个碳原子;或其中所述 R_f 为单价或二价的且所述 v 为 1 或 2。

10. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 R_f 为全氟化的有机或杂有机基团或者它们的组合。

11. 根据权利要求 10 所述的组合物,其中所述全氟化的有机或杂有机基团选自全氟烷

基、全氟亚烷基、全氟醚、全氟聚醚以及它们的组合。

12. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 R_f 基团为全氟烷基或全氟亚烷基基团。

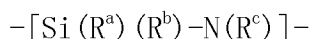
13. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 R_f 基团为全氟聚醚基团。

14. 根据权利要求 13 所述的组合物,其中所述全氟聚醚基团为单价或二价的,或所述全氟聚醚基团包含至少一个二价六氟亚丙基氧基基团 $(-CF(CF_3)-CF_2O-)$;或其中所述全氟聚醚基团选自 $F[CF(CF_3)CF_2O]_aCF(CF_3)-$,其中 a 的平均值为 4 至 20,和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_bOCF_2CF_2CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_cCF(CF_3)-$,其中 $b+c$ 的平均值为 4 至 15。

15. 根据权利要求 1 所述的组合物,其中所述 Y 为共价键或者亚烷基或杂亚烷基基团或者它们的组合;或其中所述 X 选自异氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基以及它们的组合。

16. 一种组合物,所述组合物包含:

(a) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个选自硅-氮键、硅-氢键、碳-碳双键、氮-氢键以及它们的组合的化学活性部分,其中所述聚硅氮烷具有包含具有以下通式的结构单元的主链:



式 I

其中每个所述 R^a 和每个所述 R^b 选自氢、烷基、烯基、芳基以及它们的组合;且每个所述 R^c 为氢;和

(b) 至少一种含氟化合物,其包含

(1) 至少一个选自全氟烷基、全氟亚烷基、全氟醚和全氟聚醚的有机氟或杂有机氟部分,和

(2) 至少一个能够与所述可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过至少一个所述化学活性部位起反应的官能团,所述官能团选自异氰酸基、异硫氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基、巯基、乙烯基以及它们的组合。

17. 一种方法,该方法包括

(a) 将以下 (1) 和 (2) 进行组合

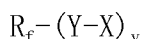
(1) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个选自硅-氮键、硅-氢键、碳-碳双键、氮-氢键以及它们的组合的化学活性部位,和

(2) 至少一种含氟化合物,其包含

(i) 至少一个有机氟或杂有机氟部分,和

(ii) 至少一个能够与所述可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过至少一个所述化学活性部位起反应的官能团;

其中所述含氟化合物为由以下通式表示的一类化合物之一:



其中 R_f 为单价或多价的、直链的、支链的、脂环族的或芳族的、氟化或全氟化的有机或杂有机基团或者它们的组合;每个 Y 独立地为共价键或者二价的直链的、支链的、脂环族的或芳族的有机或杂有机连接基团或者它们的组合;每个 X 独立地为选自异氰酸基、异硫氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基、巯基、乙烯基以及它们的组合的亲电基团或亲核基团;和 v 为等于 R_f 的化合价的正整数;和

(b) 让或促使所述低聚或聚合的聚硅氮烷和所述含氟化合物反应以形成至少一种可固化的有机氟改性聚硅氮烷。

18. 一种可固化的有机氟改性聚硅氮烷,其通过权利要求 17 的方法制备。

19. 根据权利要求 18 所述的方法,其中所述方法还包括至少部分固化所述可固化的有机氟改性聚硅氮烷。

20. 由根据权利要求 19 所述的方法制备的至少部分固化的有机氟改性聚硅氮烷。

用于制备可固化的有机氟改性聚硅氮烷的组合物和方法以及由此制备的聚硅氮烷

技术领域

[0001] 本发明涉及含有可固化的聚硅氮烷的组合物,在其他方面涉及用于制备它们的组合物和方法。

背景技术

[0002] 陶瓷材料是众所周知的,由于它们一些出色的性能而广泛用于不同的应用,这些性能例如相对较高的模量、硬度、高温稳定性和 / 或耐化学性。但是,陶瓷材料也可能相对较重、易碎和 / 或难以加工。另一方面,有机聚合物可能相对较坚韧、柔韧、轻和 / 或容易制作和加工,但它们相对较低的模量和相对较低的分解温度妨碍了它们在一些应用中的使用。陶瓷前体聚合物技术作为一种用于生产既有聚合物和陶瓷两者的优点又使缺点减至最低的材料的方法正在兴起。

[0003] 已制备了混合的有机 / 无机聚合物组合物(例如通过含有可聚合的有机基团的四烷氧基硅烷的水解制备),以避免许多重要的工程聚合物在溶胶-凝胶溶液内的不溶性。这种溶胶-凝胶加工的单体的固化,已提供了显示有机组分的一些性质以及无机组分的一些性质的混合体系。这种混合体系通常包含由直链有机聚合物和三维二氧化硅网络组成的半互穿网络。

[0004] 已知许多聚合物可充当陶瓷前体,它们用于生产陶瓷结构的用途已有报道。聚硅氮烷和改性聚硅氮烷(例如异氰酸酯改性、异硫氰酸酯改性、硫脲改性、硼改性、过氧化物改性和酰胺改性)已得到制备并用于热解转化成陶瓷材料(例如氮化硅)。聚硅氮烷也已被用于对诸如环氧树脂、酚醛树脂和聚胺的材料进行改性。

[0005] 已通过有机亲电体与含金属聚合物的反应制备了杂化有机 / 无机聚合物或陶瓷聚合物(ceramer)(包括杂化聚硅氮烷聚合物或陶瓷聚合物)。这种杂化聚合物据称包含衍自有机亲电体的有机链段和衍自含金属聚合物的链段的无机部分。已提出将这种杂化聚合物用作基材材料上的涂料,用于模制应用(加或不加填料)和用于其他聚合物应用,在这些其他聚合物应用中,它们的杂化性质(例如相对较高的机械强度和高温稳定性的组合)可能是有利的。

发明内容

[0006] 因此,我们认识到,对于能满足多种不同应用(特别是涂布应用)的性能要求的杂化有机 / 无机聚合物或陶瓷聚合物(具体而言为杂化聚硅氮烷聚合物或陶瓷聚合物)以及对于用于制备它们的有效且成本效益性高的方法,存在着持续的需求。这种方法将优选能够灵活地和可控制地生产具有定制的结构和物理性质的聚合物。

[0007] 简单地讲,在一个方面,本发明提供用于制备可固化的有机氟改性聚硅氮烷的组合物。该组合物包含

[0008] (a) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个选自硅-氮键、

硅-氢键、碳-碳双键、氮-氢键以及它们的组合的化学活性部位；和

[0009] (b) 至少一种含氟化合物，其包含

[0010] (1) 至少一个有机氟或杂有机氟部分，和

[0011] (2) 至少一个能够与可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过该聚硅氮烷的至少一个化学活性部位起反应的官能团。

[0012] 优选地，氟化化合物的有机氟或杂有机氟部分是全氟化部分（更优选地，全氟烷基、全氟亚烷基、全氟杂烷基或全氟杂亚烷基部分）。

[0013] 已发现，可通过无机或有机聚硅氮烷与含有官能团的含氟化合物的相对简单的一步反应，生产出多样化的新一类杂化有机/无机聚合物或陶瓷聚合物。本发明的组合物尽管含氟，却出乎意料地显示足够的反应物相容性以确保反应性。所得的有机氟改性（即通过有机氟或杂有机氟部分共价改性）聚硅氮烷也出乎意料地保持起始的聚硅氮烷的可固化性而能固化形成交联网络。

[0014] 可通过改变起始聚硅氮烷的性质和相对数量（例如，其取代基的化学性质，这决定其有机含量的程度和可能有效的固化剂）以及起始含氟化合物的性质和相对数量（例如，有机氟或杂有机氟部分的化学性质和氟含量），来针对各种不同的应用的需求定制交联网络的性质。具体而言，起始含氟化合物的有机氟或杂有机氟含量可用来改变或调整交联网络的综合性质和/或表面性质，以用于其中氟的存在可能有利的应用（例如，要求一定的折射指数或低表面能特性的应用）。

[0015] 所得的有机氟改性聚硅氮烷中的至少一些因此可用作氟化表面处理，以赋予多种基材一定程度的疏水性和/或疏油性（例如，用于表面保护或提高清洁方便性）。另外，有机氟改性聚硅氮烷可用于多种其他应用，包括例如用于模制应用（任选地与至少一种填料组合）以形成各种定型制品，用于形成陶瓷涂层，等等。因此，本发明组合物的至少一些实施例（以及下文所述的本发明方法的至少一些实施例）能满足以上所述的持续的需求，即需要能实现多种不同的应用的性能要求的杂化有机/无机聚合物或陶瓷聚合物（具体而言，杂化聚硅氮烷聚合物或陶瓷聚合物）（以及需要能灵活地和可控制地生产具有定制的结构和物理性质的聚合物的有效且成本效益性高的制备方法）。

[0016] 在另一个方面，本发明还提供以上提到的用于制备有机氟改性聚硅氮烷的方法。所述方法包括：

[0017] (a) 将以下 (1) 和 (2) 进行组合：

[0018] (1) 至少一种可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷，其包含至少一个选自硅-氮键、硅-氢键、碳-碳双键、氮-氢键以及它们的组合的化学活性部位；和

[0019] (2) 至少一种含氟化合物，其包含

[0020] (i) 至少一个有机氟或杂有机氟部分，和

[0021] (ii) 至少一个能够与可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过该聚硅氮烷的至少一个化学活性部位起反应的官能团；和

[0022] (b) 让或促使可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷和含氟化合物反应以形成至少一种可固化的有机氟改性聚硅氮烷。

[0023] 在进一步的方面，本发明提供通过本发明方法制备的可固化的有机氟改性聚硅氮烷以及处于固化形式的该可固化的有机氟改性聚硅氮烷。

具体实施方式

[0024] 在以下详细说明中,描述了各组数值范围(例如,特定部分中的碳原子数的数值范围、特定组分的量的数值范围等等),并且在每一组数值范围内,范围的任何下限都可与范围的任何上限配对。

[0025] 定义

[0026] 本专利申请中所用的:

[0027] “链中杂原子”意指取代碳链中的一个或多个碳原子的除碳以外的原子(例如氧、氮或硫)(例如以形成碳-杂原子-碳链或碳-杂原子-杂原子-碳链);

[0028] “固化”意指转变成交联聚合物网络(例如通过照射或催化);

[0029] “氟代”(例如,涉及基团或部分,如“氟亚烷基”或“氟烷基”或“氟烃”的情况)或“氟化”是指仅部分氟化,使得存在至少一个碳键合氢原子;

[0030] “含氟化合物”指氟化的或全氟化的;

[0031] “杂有机”意指含有至少一个杂原子(优选至少一个链中杂原子)的有机基团或部分(例如烷基或亚烷基基团);

[0032] “巯基”意指式-SH的单价基团或部分;

[0033] “低聚物”意指包含至少两个重复单元且分子量小于其缠结分子量的分子;这种分子不同于聚合物,在去除或添加单个重复单元时显示出显著的性质改变;

[0034] “全氟”(例如,涉及基团或部分,如“全氟亚烷基”或“全氟烷基”或“全氟化碳”的情况)或“全氟化”意指完全氟化,以使得除非另外指明,否则不存在可由氟置换的碳键合氢原子;

[0035] “全氟醚”意指具有两个与氧原子连接的饱和或不饱和全氟烃基(直链的、支链的、环状的(优选脂环的)或者它们的组合)的基团或部分(即存在一个链中氧原子);

[0036] “全氟聚醚基团(或链段或部分)”意指具有三个或更多个与氧原子连接的饱和或不饱和全氟烃基(直链的、支链的、环状的(优选脂环的)或者它们的组合)的基团或部分(即存在至少两个链中氧原子);

[0037] “聚硅氮烷”指具有这样的直链的、支链的或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链的、支链的或环状的主链或骨架包含多个Si-N连键;

[0038] “聚硅氧氮烷”指具有这样的直链的、支链的或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链的、支链的或环状的主链或骨架同时包含键;为简单起见,在本专利申请中,“聚硅氮烷”还包括“聚硅氧氮烷”和“聚脲硅氮烷”;

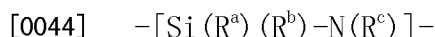
[0039] “聚脲硅氮烷”指具有这样的直链的、支链的或环状的主链或骨架中的至少一者的化合物,所述直链的、支链的或环状的主链或骨架包含多个Si-N连键并具有至少一个键合至两个氮原子中的每一个的羰基基团;

[0040] “取代的芳基”意指被非干扰性(干扰固化)原子团取代的芳基基团,所述非干扰性原子团如卤素、烷基基团和杂烷基基团中的一者或多者;且

[0041] “亚磺酰氨基”意指式-SO₂N(R')-所示的二价基团或部分,其中R'为氢或烷基(例如选自具有一个至约四个碳原子的烷基基团)。

[0042] 聚硅氮烷

[0043] 适用于本发明组合物的聚硅氮烷包括可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷,其包含至少一个选自硅-氮键(或连键)、硅-氢键、碳-碳双键以及它们的组合的化学活性部位。所述聚硅氮烷具有包含具有以下通式的结构单元的主链或骨架:



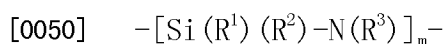
[0045] 式 I

[0046] 其中每个 R^a 、每个 R^b 和每个 R^c 独立地为氢、有机基团、杂有机基团或者它们的组合。合适的有机和杂有机基团包括烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基、烷基甲硅烷基、芳基甲硅烷基、烷基氨基、芳基氨基、烷氧基、芳氧基、芳烷基氧基等以及它们的组合(优选地,烷基、烯基、环烷基、芳基、芳烷基、烷氧基、芳氧基、芳烷基氧基等以及它们的组合);所述基团优选具有 1 至约 18 个碳原子(更优选地,1 至约 12 个碳原子;甚至更优选地,1 至约 8 个碳原子;最优选地,1 至约 2 个碳原子(例如甲基或乙烯基))。所述基团可被一个或多个取代基基团如卤素、烷氧基、氨基、羧基、羟基、烷氧基羰基、硝基等以及它们的组合进一步取代。优选地,所述聚硅氮烷为液体。

[0047] 有用的聚硅氮烷包括那些具有直链的、支链的或环状的结构或者它们的组合的聚硅氮烷,和/或包括那些数均分子量为约 100 至约 50,000(优选地,约 200 至约 10,000)的聚硅氮烷。也可利用改性聚硅氮烷如聚金属硅氮烷或硅氮烷共聚物。有用的聚硅氮烷包括那些具有无规、交替或嵌段聚合物结构或者它们的组合的聚硅氮烷。

[0048] 所述聚硅氮烷可通过本领域知道的方法制备。例如,聚有机硅氮烷以及全氢聚硅氮烷(其中上式 I 中的所有 R^a 、 R^b 和 R^c 均为氢)可通过二氯硅烷的氨解和任选随后碱催化的脱氢偶联来制备。聚有机硅氮烷和全氢聚硅氮烷也可市售获得。所述聚硅氮烷可单独地或者以混合物的形式用于本发明组合物,所述混合物为与它们自己中的一个或多个所成的混合物或者与一种或多种其他类型的聚合物所成的混合物。

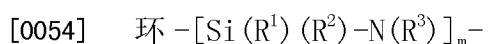
[0049] 有用的聚硅氮烷包括那些可由以下通式表示的直链聚硅氮烷:



[0051] 式 II

[0052] 其中每个 R^1 和每个 R^2 独立地为氢,具有小于约 9 个碳原子的直链的、支链的或环状的烷基基团,具有小于约 7 个碳原子的直链的、支链的或环状的杂烷基基团,具有小于约 13 个碳原子的取代的或未取代的芳基基团,烯键式不饱和基团,由 R^1 和 R^2 一起形成的具有小于约 8 个碳原子的环结构,或者它们的组合;每个 R^3 独立地为氢,具有小于约 7 个碳原子的直链的或支链的烷基基团,具有小于约 7 个碳原子的直链的或支链的杂烷基基团,或者它们的组合;m 为正整数。优选地,每个 R^1 和每个 R^2 独立选自氢、甲基、苯基和乙烯基,且每个 R^3 独立地为氢。式 II 的聚硅氮烷的数均分子量可在约 160 克/摩尔至约 10,000 克/摩尔的范围内(优选约 300 克/摩尔至约 7,000 克/摩尔;更优选约 500 克/摩尔至约 3,000 克/摩尔;最优选约 700 克/摩尔至约 2,000 克/摩尔)。

[0053] 有用的环状聚硅氮烷包括那些可由以下通式表示的环状聚硅氮烷:

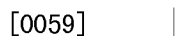
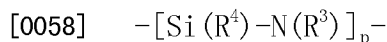


[0055] 式 III

[0056] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 m 如上文对式 II 的聚硅氮烷所定义。式 III 的环状聚硅氮烷的数均分子量可在约 160 克/摩尔至约 3,000 克/摩尔的范围内(优选约 300 克/摩尔至约

2000 克 / 摩尔 ; 更优选约 350 克 / 摩尔至约 1500 克 / 摩尔)。其他有用的环状聚硅氮烷包括那些同时包含直链的和环状的聚硅氮烷部分的环状聚硅氮烷。

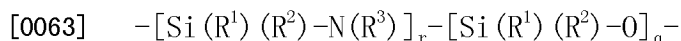
[0057] 有用的支链的聚硅氮烷包括那些通常由式 II (具有分支的直链聚硅氮烷) 或式 III (具有分支的环状聚硅氮烷) 表示的支链的聚硅氮烷, 其中该聚硅氮烷的至少一个重复单元中的 R^1 和 R^2 任一者或两者具有可由以下通式表示的结构:



[0060] 式 IV

[0061] 其中每个 R^3 如上文对式 II 所定义, 每个 R^4 独立地为氢, 具有小于约 9 个碳原子的直链的、支链的或环状的烷基基团, 具有小于约 7 个碳原子的直链的、支链的或环状的杂烷基基团, 具有小于约 13 个碳原子的取代的或未取代的芳基基团, 烯键式不饱和基团或者它们的组合, p 为通常小于 m 的正整数。优选地, 每个 R^4 独立选自氢、甲基、苯基和乙烯基, 且每个 R^3 优选为氢。支链的聚硅氮烷的数均分子量可在约 160 克 / 摩尔至约 3,000 克 / 摩尔的范围内 (优选约 300 克 / 摩尔至约 2000 克 / 摩尔 ; 更优选约 350 克 / 摩尔至约 1500 克 / 摩尔)。其他有用的支链的聚硅氮烷包括那些包含多个分支的支链的聚硅氮烷和那些包含环状聚硅氮烷部分的支链的聚硅氮烷。

[0062] 有用的聚硅氮烷包括可由以下通式表示的直链聚硅氧氮烷:



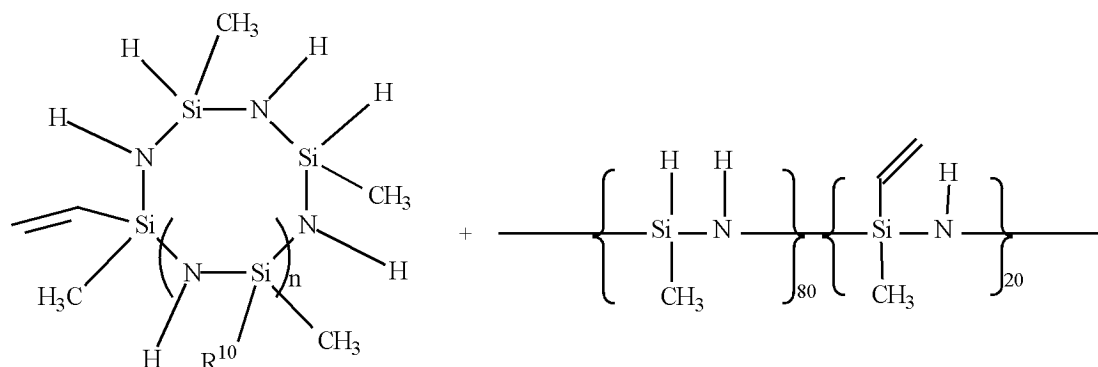
[0064] 式 V

[0065] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如上文对式 II 所定义 ; r 和 q 为正整数 (优选地, r 为 q 的量级的至少约 4 倍)。这种聚硅氧氮烷可呈现由硅氮烷 (Si-N) 单元和硅氧烷 (Si-O) 单元形成的无规、交替或嵌段结构 (或者它们的组合 ; 优选地为嵌段结构)。式 V 的聚硅氧氮烷的数均分子量可在约 160 克 / 摩尔至约 10,000 克 / 摩尔的范围内 (优选约 300 克 / 摩尔至约 7,000 克 / 摩尔 ; 更优选约 500 克 / 摩尔至约 3,000 克 / 摩尔 ; 最优选约 700 克 / 摩尔至约 2,000 克 / 摩尔)。

[0066] 有用的聚硅氧氮烷还包括那些环状的或支链的聚硅氧氮烷。有用的环状的聚硅氧氮烷包括具有包含 Si-O 连键的环状部分的聚硅氧氮烷和其中 Si-O 连键不在环状部分中的聚硅氧氮烷。有用的支链的聚硅氧氮烷包括在 Si-N 连键和 Si-O 连键任一者或两者处支链的聚硅氧氮烷。

[0067] 特别有用的市售聚硅氮烷 KION VL 20 (可获自 KION Corp, Huntington Valley, PA) 具有以下结构:

[0068]



[0069] 式 VI

[0070] 其中 n 为 1-20 的整数, R^{10} 为氢或乙烯基基团。

[0071] 有用的聚硅氮烷还包括可由以下通式表示的直链聚脲硅氮烷:

[0072] $-\text{[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_s\text{-[C(=O)-N(R}^5\text{)]}_t\text{-[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_u\text{-}$

[0073] 式 VII

[0074] 其中 R^1 、 R^2 和 R^3 如上文对式 II 和 V 的聚硅氮烷所定义;每个 R^5 独立地为氢或者具有小于约 7 个碳原子的直链的、支链的或环状的烷基基团; s 、 t 和 u 为正整数(优选地, s 与 u 之和为 t 的量级的至少约 10 倍)。式 VII 的聚脲硅氮烷的数均分子量可在约 160 克/摩尔至约 10,000 克/摩尔的范围内(优选约 300 克/摩尔至约 7,000 克/摩尔;更优选约 500 克/摩尔至约 3,000 克/摩尔;最优选约 700 克/摩尔至约 2,000 克/摩尔)。

[0075] 有用的聚硅氮烷还包括可由以下通式表示的环状聚脲硅氮烷:

[0076] 环 $-\text{[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_s\text{-[C(=O)-N(R}^5\text{)]}_t\text{-[Si(R}^1\text{)(R}^2\text{)-N(R}^3\text{)]}_u\text{-}$

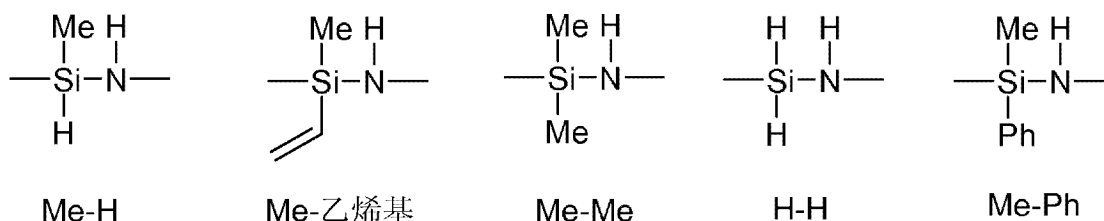
[0077] 式 VIII

[0078] 其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^5 、 s 、 t 和 u 如上文对式 VII 的聚硅氮烷所定义。式 VIII 的聚脲硅氮烷的数均分子量可在约 160 克/摩尔至约 3,000 克/摩尔的范围内(优选约 300 克/摩尔至约 2000 克/摩尔;更优选约 350 克/摩尔至约 1500 克/摩尔)。其他有用的环状聚脲硅氮烷包括那些同时包含直链的和环状的聚脲硅氮烷部分的环状聚脲硅氮烷。

[0079] 有用的支链的聚脲硅氮烷包括那些通常由式 VII(具有分支的直链聚脲硅氮烷)或式 VIII(具有分支的环状聚脲硅氮烷)表示的支链的聚脲硅氮烷,其中该聚脲硅氮烷的至少一个重复单元中的 R^1 和 R^2 任一者或两者具有由以上式 IV 表示的结构。

[0080] 特别优选的用于本发明组合物的聚硅氮烷包括那些可由以上通式 I 表示的聚硅氮烷,其中每个 R^a 和每个 R^b 独立选自氢、烷基(优选为甲基)、烯基(优选为乙烯基)、芳基(优选为苯基)以及它们的组合(优选地, R^a 和 R^b 中的至少一个为氢);且每个 R^c 为氢。这种优选的聚硅氮烷包括包含以下单元中的一者或多者的均聚物或共聚物:

[0081]



[0082] 其中 Me 为甲基, Ph 为苯基, 以及乙烯基-H 单元(即其中甲基被乙烯基取代的 Me-H 单元)。每种此类单元的性质和数量可在很大范围内变动,这取决于具体的应用、所需的性

质和优选的固化方法（例如如果需要湿固化的话，可能需要至少一些 H-H 含量）。例如，有用共聚物可包含 Me-H 单元和乙烯基 -H 单元（例如摩尔比为约 80 份的 Me-H 比约 20 份的乙烯基 -H 或者约 60 份的 Me-H 比约 40 份的乙烯基 -H）；Me-H 单元、乙烯基 -H 单元和 H-H 单元（例如摩尔比为约 50 份的 Me-H 比约 30 份的乙烯基 -H 比约 20 份的 H-H）；或者 Me-H 单元和 H-H 单元（例如摩尔比为约 30 份的 Me-H 比约 70 份的 H-H）。

[0083] 含氟化合物

[0084] 适用于本发明组合物的含氟化合物包括那些包含以下 (a) 和 (b) 的含氟化合物：(a) 至少一个有机氟或杂有机氟部分，(b) 至少一个能够与上述可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过该聚硅氮烷的至少一个化学活性部位（选自硅 - 氮键、硅 - 氢键、碳 - 碳双键、氮 - 氢键以及它们的组合）起反应的官能团。优选地，含氟化合物的有机氟或杂有机氟部分为全氟化部分（更优选为全氟烷基、全氟亚烷基、全氟杂烷基或全氟杂亚烷基部分）。

[0085] 一种类型的含氟化合物包括那些可由以下通式表示的含氟化合物：



[0087] 其中 R_f 为单价或多价（优选为单价或二价）的直链的、支链的、脂环族的或芳族的、氟化或全氟化的有机或杂有机基团或者它们的组合（优选为全氟化的有机或杂有机基团或者它们的组合；更优选为全氟烷基、全氟亚烷基、全氟醚或全氟聚醚基团或者它们的组合；甚至更优选为全氟烷基、全氟亚烷基或全氟聚醚基团或者它们的组合；最优选为全氟聚醚基团）；每个 Y 独立地为共价键或者二价的直链的、支链的、脂环族的或芳族的有机或杂有机连接基团或者它们的组合（优选为共价键或者亚烷基或杂亚烷基基团或者它们的组合；更优选为共价键、任选含有至少一个链中氧原子的亚烷基基团、亚磺酰氨基基团或者它们的组合）；每个 X 独立地为亲电基团或亲核基团（优选选自异氰酸基、异硫氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基、羟基、巯基、乙烯基和可水解甲硅烷基基团（例如包含至少一个可水解部分如烷氧基或酰氧基的甲硅烷基基团）以及它们的组合；更优选选自异氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基、羟基和可水解甲硅烷基基团以及它们的组合；最优选为异氰酸基、环氧基、氨基、噁唑啉基、羟基以及它们的组合）；并且 v 为等于 R_f 的化合价的正整数（优选为 1 或 2）。优选地， R_f （其可为饱和的或不饱和的；优选为饱和的）含有约 3 至约 35 个碳原子（更优选约 4 至约 25 个碳原子；最优选约 6 至约 18 或 20 个碳原子），和 / 或 Y（其可为饱和的或不饱和的；优选为饱和的）含有约 0 至约 12 个碳原子（更优选约 1 至约 6 个碳原子；最优选约 1 至约 3 个碳原子）。

[0088] 优选的有机氟或杂有机氟部分或 R_f 基团包括可为直链的、支链的、环状的（优选脂环族的）或者它们的组合的全氟聚醚基团或链段。全氟聚醚基团或链段可为饱和的或不饱和的（优选为饱和的）。有用的全氟聚醚基团的代表性例子包括但不限于那些具有选自以下的全氟化重复单元的全氟聚醚基团 $-(C_pF_{2p})-$ 、 $-(C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(CF(Z))-$ 、 $-(CF(Z)O)-$ 、 $-(CF(Z)C_pF_{2p}O)-$ 、 $-(C_pF_{2p}CF(Z)O)-$ 、 $-(CF_2CF(Z)O)-$ 以及它们的组合，其中 p 为 1 至约 10 的整数（优选为 1 至约 8；更优选为 1 至约 6；甚至更优选为 1 至约 4；最优选为 1 至约 3）；Z 选自这样的全氟烷基、全氟醚、全氟聚醚和全氟烷氧基基团，它们为直链的、支链的、环状的或者它们的组合，且具有小于或等于约 12 个碳原子（优选小于或等于约 10 个碳原子；更优选小于或等于约 8 个碳原子；甚至更优选小于或等于约 6 个碳原子；还更优选小于或等于约 4 个碳原子；最优选小于或等于约 3 个碳原子）和 / 或小于或等于约 4 个氧原

子(优选小于或等于约3个氧原子;更优选小于或等于约2个氧原子;最优选零或一个氧原子)。在这些全氟聚醚结构中,不同的重复单元可以以嵌段、交替或无规排列进行组合以形成全氟聚醚基团。

[0089] 当全氟聚醚基团或链段为单价时,它的端基可例如为 $(C_pF_{2p+1})-$ 或 $(C_pF_{2p+1}O)-$, 其中 p 如上所定义。有用的单价全氟聚醚基团的代表性例子包括但不限于 $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)-$ 、 $C_3F_7O(CF_2CF_2CF_2O)_nCF_2CF_2-$ 、 $CF_3O(C_2F_4O)_nCF_2-$ 、 $CF_3O(CF_2O)_n(C_2F_4O)_qCF_2-$ 和 $F(CF_2)_3O(C_3F_6O)_q(CF_2)_3-$ (其中 n 的平均值为0至约50、约1至约50、约3至约30、约3至约15或约3至约10; q 的平均值为0至约50、约3至约30、约3至约15或约3至约10)。

[0090] 有用的二价全氟聚醚基团的代表性例子包括但不限于 $-CF_2O(CF_2O)_n(C_2F_4O)_qCF_2-$ 、 $-CF_2O(C_2F_4O)_qCF_2-$ 、 $-(CF_2)_3O(C_3F_6O)_q(CF_2)_3-$ 和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_sOCF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_qCF(CF_3)-$ (其中 n 和 q 如上所定义; s 的平均值为0至约50、约1至约50、约3至约30、约3至约15或约3至约10; q 与 s 之和(即 $q+s$) 的平均值为0至约50或约4至约40; q 与 n 之和(即 $q+n$) 大于0; t 为约2至约6的整数)。

[0091] 优选地,全氟聚醚链段为单价或二价的,和/或全氟聚醚链段包含至少一个二价六氟亚丙基氧基基团 $(-CF(CF_3)-CF_2O-)$ 。优选的全氟聚醚链段包括 $F[CF(CF_3)CF_2O]_aCF(CF_3)-$ (或者,如上所示, $C_3F_7O(CF(CF_3)CF_2O)_nCF(CF_3)$, 其中 $n+1=a$), 其中 a 的平均值为约4至约20, 和 $-CF(CF_3)(OCF_2CF(CF_3))_bOCF_2CF_2CF_2O(CF(CF_3)CF_2O)_cCF(CF_3)-$; 其中 $b+c$ 的平均值为约4至约15。这种全氟聚醚链段可通过六氟环氧丙烷的低聚化获得,且可因为它们相对良性的环境性质而为优选的。

[0092] 用于本发明组合物的含氟化合物可通过各种不同的已知方法制备。例如,含有机氟或杂有机氟部分的衍生物(例如通过包括有机起始化合物的电化学氟化或直接氟化或者包括全氟化单体的低聚化的方法来制备),如甲基(二)酯、(二)酰基氯或(二)酰基氟,可与含官能团的化合物(例如氨基醇)反应或者被还原成二元醇(dihydroalcohol)(例如用硼氢化钠还原)。一些含氟化合物(例如全氟聚醚(二)酸、(二)酯和(二)醇,以及某些全氟烷醇)也可市售获得。

[0093] 适合用作含氟化合物的全氟聚醚取代的伯胺和仲胺化合物可通过已知的方法制备。例如,可使全氟聚醚(如上所述)衍生物如甲酯与具有至少一个伯氨基基团的二胺化合物(例如,具有约2至约6个碳原子的二氨基烷烃,如1,3-二氨基丙烷)在氮气氛下反应。

[0094] 用于与这种二胺反应的优选的全氟聚醚衍生物可通过六氟环氧丙烷(HFPO)的低聚化获得。这种低聚化可提供羰基氟化物衍生物,后者可通过已知的反应(例如,描述于美国专利 No. 3, 250, 808(Moore 等人)中的那些反应,该专利的内容描述以引用方式并入本文)转化为甲酯或其他衍生物。通过这种低聚化制得的羰基氟化物衍生物为具有不同低聚化程度的不同分子量的化合物的混合物的形式(即衍生物不是作为单一化合物合成,而是作为具有不同全氟聚醚基团的化合物的混合物合成)。优选地,混合物的数均分子量为至少约400克/摩尔(更优选至少约800克/摩尔;最优选至少约1000克/摩尔)。例如,混合物的数均分子量可为400至10000克/摩尔,800至4000克/摩尔或1000至3000克/摩尔。

[0095] 全氟聚醚二酰基氟化物可以通过四氟乙烯 (TFE) 的光氧化聚合制备, 该聚合导致全氟聚醚聚过氧化物的形成。所述全氟聚醚聚过氧化物可通过物理技术 (例如, 热或光化学处理) 来还原, 或通过化学技术来还原 (例如, 在贵金属催化剂如铂或钯存在下用氢还原)。所述还原反应会断裂过氧化的全氟聚醚键并可以产生具有 -COF 端基和无规分布的二氟亚甲氧基以及四氟亚乙氧基部分的低分子量全氟聚醚。这个合成方法例如在美国专利申请公开 No. 2003/0013923A1 (Marchionni 等人) 和在美国专利 No. 5, 354, 922 (Marchionni 等人) 中有更详细描述 (这两个专利的描述内容以引用方式并入本文)。

[0096] 全氟聚醚酰基氟化物也可通过氟化物催化的 1,1,2,2-四氟氧杂环丁烷的低聚化, 接着直接氟化而制得 (例如在美国专利 No. 4, 904, 417 和 4, 845, 268 (Ohsaka 等人) 中所描述, 这两个专利的描述内容以引用方式并入本文)。这些酰基氟化物可通过使用上述程序转化为甲酯。

[0097] 组合物的制备及其反应以形成可固化的有机氟改性聚硅氮烷

[0098] 可固化的有机氟改性聚硅氮烷可通过包括以下步骤的方法制备: (a) 通过将 (1) 至少一种上述的包含至少一个化学活性部位的可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷和 (2) 至少一种上述的包含 (i) 至少一个有机氟或杂有机氟部分和 (ii) 至少一个能够与该可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷通过至少一个该化学活性部位起反应的官能团的含氟化合物进行组合来形成本发明的组合物; 和 (b) 让或促使该组合物的该可固化的低聚或聚合的聚硅氮烷和该含氟化合物反应以形成至少一种可固化的有机氟改性聚硅氮烷。

[0099] 例如, 可将至少一种聚硅氮烷、至少一种含氟化合物和任选至少一种非质子溶剂 (例如二甲苯) 在任何合适的反应器 (例如装有磁力搅拌棒、回流冷凝器和氮气进口的圆底烧瓶) 中以基本上任何顺序进行组合, 然后可在干的 (例如氮气) 气氛下进行搅拌并加热至所需的反应温度 (例如约 23°C 至约 180°C)。任选地, 反应可在催化剂存在下进行 (例如酸性或碱性催化剂, 如下文涉及湿固化的章节中描述的那些催化剂, 或者在美国专利 No. 5, 616, 650 (Becker 等人) 中描述的催化剂, 该专利有关催化剂的描述内容以引用方式并入本文)。反应进行到完成后, 将反应器冷却并排气, 可移取反应器内容物并任选进一步进行纯化。

[0100] 聚硅氮烷和含氟化合物的相对数量可在很大范围内变动, 这取决于含氟化合物的性质以及可固化的和 / 或固化了的有机氟改性聚硅氮烷的所需性质。例如, 该一种或多种含氟化合物可基于聚硅氮烷和含氟化合物的总重量, 在组合物中以约 0.1 至约 50 重量% (优选约 0.1 至约 40 重量%; 更优选约 1 至约 30 重量%; 最优选约 5 至约 30 重量%) 的总量存在。

[0101] 适用于本发明组合物的溶剂包括非质子溶剂如芳族溶剂 (例如二甲苯、甲苯、1,2-二氯苯、1,3-二氯苯、1,4-二氯苯等以及它们的混合物)、酮 (例如甲基乙基酮、环己酮等以及它们的混合物)、烷基酯 (例如乙酸乙酯、乙酸丁酯等以及它们的混合物)、烷烃 (例如庚烷、异链烷烃等以及它们的混合物)、醚 (例如叔丁基甲基醚、四氢呋喃 (THF) 等以及它们的混合物), 等等, 以及它们的混合物。优选的溶剂包括芳族溶剂、烷烃、烷基酯以及它们的混合物; 其中更优选二甲苯、庚烷、乙酸乙酯以及它们的混合物, 最优选二甲苯、庚烷以及它们的混合物。

[0102] 可固化的有机氟改性聚硅氮烷的使用和固化

[0103] 所得的可固化的有机氟改性聚硅氮烷在不存在水分或催化剂的情况下可具有相对较长的货架期（在乙烯基基团的情况下）。可固化的有机氟改性聚硅氮烷可为相对粘稠的液体的形式，这类液体可单独使用或者相互间混合使用或者与常用溶剂（例如烷基酯、酮、烷烃、芳族溶剂等以及它们的混合物）混合使用。

[0104] 可向该可固化的聚硅氮烷加入少量的任选组分以给特定的固化方法或用途赋予特定的所需性质。有用的组合物可包含常规添加剂，例如催化剂、引发剂、表面活性剂、稳定剂、抗氧化剂、阻燃剂等以及它们的混合物。

[0105] 可固化的有机氟改性聚硅氮烷（或者包含该聚硅氮烷、由该聚硅氮烷组成或基本上由该聚硅氮烷组成的组合物）可在各种应用中使用。例如，该可固化的有机氟改性聚硅氮烷可用于模制应用（任选与至少一种填料组合）以形成各种成型制品如陶瓷前体，以及用作氟化表面处理。当用作氟化表面处理时，可赋予多种基材一定程度的疏水性和/或疏油性（例如，用于表面保护或提高清洁方便性）。

[0106] 该可固化的有机氟改性聚硅氮烷（或者包含该聚硅氮烷、由该聚硅氮烷组成或基本上由该聚硅氮烷组成的组合物）可通过暴露于水分（例如如果该聚硅氮烷具有至少一些 H-H 含量，如上所述）、通过使用自由基引发剂（例如如果该聚硅氮烷具有至少一些 Me- 乙烯基、Me-H 或 H-H 含量，如上所述）、通过使用硅氢化催化剂如铂催化剂（例如如果该聚硅氮烷具有至少一些 Me- 乙烯基、Me-H 或 H-H 含量，如上所述）等进行固化。优选的固化方法会因具体的应用及其伴随的要求和条件而异。

[0107] 取决于 H-H 含量，湿固化可在室温（例如约 23°C）直至约 80°C 或更高的温度下完成。湿固化时间可从几分钟（例如在较高温度下）到几小时（例如在较低的温度下）。

[0108] 有用的湿固化催化剂是本领域公知的，包括氨、N- 杂环混合物（例如 1- 甲基哌嗪、1- 甲基哌啶、4,4'- 三亚甲基二哌啶、4,4'- 三亚甲基 - 双（1- 甲基哌啶）、二氮杂双环 [2.2.2] 辛烷、顺 -2,6- 二甲基哌嗪等以及它们的组合）、一、二和三烷基胺（例如甲胺、二甲胺、三甲胺、苯胺、二苯胺、三苯胺、DBU（即 1,8- 二氮杂双环 [5.4.0]-7- 十一烯）、DBN（即 1,5- 二氮杂双环 [4.3.0]-5- 壬烯）、1,5,9- 三氮杂环十二烷、1,4,7- 三氮杂环壬烷等以及它们的组合）、有机或无机酸（例如乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、马来酸、硬脂酸、盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、氯酸、次氯酸等以及它们的组合）、金属羧酸盐、金属乙酰丙酮化物复合物、金属粉末、过氧化物、金属氯化物、有机金属化合物等以及它们的组合。优选的湿固化催化剂包括氨、DBU、4,4'- 三亚甲基 - 双（1- 甲基哌啶）以及它们的组合。

[0109] 当使用时，湿固化催化剂可基于催化剂和可固化的有机氟改性聚硅氮烷的总重量以约 0.1 至约 10 重量%（优选约 0.1 至约 5 重量%；更优选约 0.1 至约 2 重量%）的量存在。催化剂可在聚硅氮烷和含氟化合物反应以形成有机氟改性聚硅氮烷之前、过程中或之后加入（出于固化目的，优选之后加入），且可在低温下活化（例如以使得能够进行室温固化，如上所述）。

[0110] 合适的自由基引发剂包括有机和无机过氧化物；碱金属过硫酸盐；过硫酸铵；氧化还原体系；脂族偶氮化合物；有机和无机过氧化物与作为活化剂的金属或胺化物的组合；等等，以及它们的组合。优选的自由基引发剂包括有机和无机过氧化物（例如过氧化氢和酰基或芳基过氧化物，如过氧化氢对薄荷烷、乙基酮过氧化物、过氧化苯甲酰、过氧化月桂酰、过氧化苯甲酸叔丁酯、乙酰过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、烷氧基过氧化苯甲酰、

过氧化二己酰、过氧化巴豆酰、二叔烷基过氧化物、二叔丁基二磷酸过氧化物、过氧乙酸、环己基氢过氧化物、过氧化二异丙苯等以及它们的组合)；以及它们的组合。

[0111] 当使用时，自由基引发剂可基于引发剂和可固化的有机氟改性聚硅氮烷的总重量以约 0.1 至约 10 重量% (优选约 1 至约 5 重量%) 的量存在。自由基引发剂可在聚硅氮烷和含氟化合物反应以形成有机氟改性聚硅氮烷之前、过程中或之后加入 (优选之后加入)，且可通过它们的反应的热量 (在一些情况中) 或通过来自外部来源 (例如对流加热、感应加热或者电子束或微波照射) 的辐射能或热能进行活化。例如，可通过加热到约 150℃ 的温度保持几分钟到几小时 (例如约 18 小时的时间) 来实现自由基引发的固化。

[0112] 合适的硅氢化催化剂包括能有效催化与硅键合的氢基团和与硅键合的乙烯基团 (ethylenic group) 之间的硅氢化反应的热催化剂 (例如铂催化剂) 和光催化剂。有用的热硅氢化催化剂包括那些例如在美国专利 No. 2, 823, 218 (Speier 等人)、2, 970, 150 (Bailey)、3, 159, 601 和 3, 159, 662 (Ashby)、3, 220, 972 (Lamoreaux)、3, 516, 946 (Modic)、3, 814, 730 (Karstedt)、4, 029, 629 (Jeram)、4, 533, 575 和 4, 504, 645 (Melancon) 及 5, 741, 552 (Takayama 等人) 中描述的热硅氢化催化剂；这些专利中有关催化剂的描述内容以引用方式并入本文。有用的光催化剂包括那些例如在美国专利 No. 4, 510, 094 和 4, 530, 879 (Drahnak) 及 5, 145, 886 (Oxman 等人) 中描述的光催化剂；这些专利中有关催化剂的描述内容以引用方式并入本文。有用的硅氢化催化剂和技术还包括美国专利 No. 5, 520, 978 (Boardman 等人) 中描述的那些；该专利有关硅氢化催化剂和技术的描述内容以引用方式并入本文。可使用热催化剂和光催化剂的组合。

[0113] 当使用时，硅氢化催化剂可基于催化剂和可固化的有机氟改性聚硅氮烷的总重量通常以能有效催化硅氢化反应的量 (例如约 1 至约 1000 份每一百万份 (ppm)；优选约 10 至约 500ppm；更优选约 50 至约 250ppm 的量) 存在。催化剂可在聚硅氮烷和含氟化合物反应以形成有机氟改性聚硅氮烷之前、过程中或之后加入 (优选之后加入)，且可通过它们的反应的热量 (在一些情况中) 或者通过辐射 (例如紫外-可见光、 γ 辐射、电子束等) 或来自外部来源 (例如对流加热、感应加热、照射等) 的热能进行活化。例如，可通过加热到约 120℃ 的温度保持约几秒钟至几分钟的时间来实现铂催化的固化。

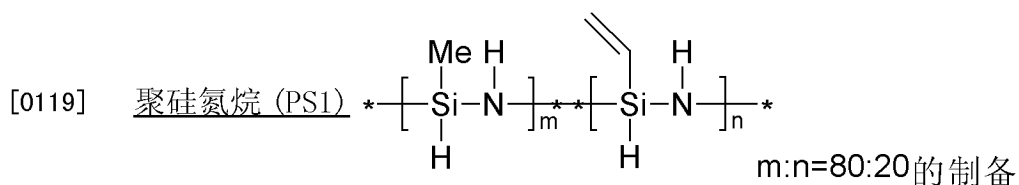
[0114] 可将可固化的有机氟改性聚硅氮烷进行固化以形成交联的硬涂层。硬涂层可显示出混合性质，所述混合性质可通过改变交联的程度和通过改变起始聚硅氮烷和起始含氟化合物的性质和相对数量来定制。

[0115] 实例

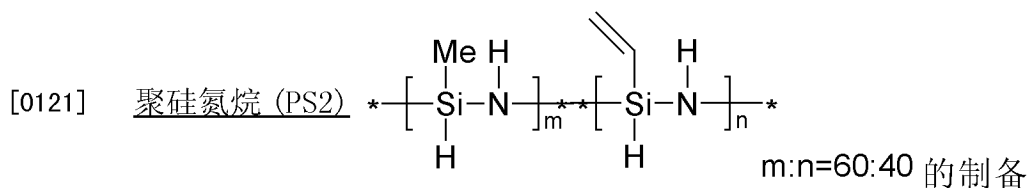
[0116] 下面的实例将进一步说明本发明的目的和优点，但这些实例中列举的具体材料及其量以及其他条件和细节不应被解释为是对本发明的不当限制。这些实例仅仅是为了进行示意性的说明，而不旨在限制所附的权利要求书的范围。

[0117] 材料

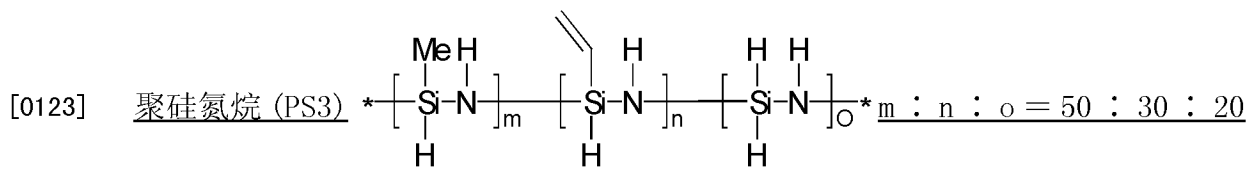
[0118] 除非另外指出，否则所有的溶剂均为获自商业来源的标准试剂级，且不进行进一步纯化即加以使用。



[0120] 向装配有机械搅拌器、干冰（即固体二氧化碳用于制备可固化的有机氟改性聚硅氮烷的组合物和方法以及由此制备的聚硅氮烷）/ 丙酮冷凝器和氨入口管的 2 升 3 颈烧瓶装入己烷（800mL）、甲基二氯硅烷（57.7g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）和乙烯基甲基二氯硅烷（17.4g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）。然后向所得的混合物慢慢鼓泡通入氨（获自 Matheson Tri Gas, Baking Ridge, NJ），并提高混合物的温度。消耗了 30g 氨后，反应慢慢进行，一些氨被回流。反应继续进行，直到加入了 35g 的氨。将所得的盐收集在过滤器上。从所得的滤液蒸发溶剂，得到 28g 的粘稠聚硅氮烷。

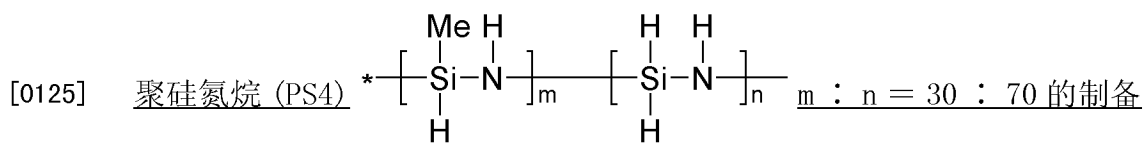


[0122] 向装配有机械搅拌器、干冰 / 丙酮冷凝器和氨入口管的 5 升 3 颈烧瓶装入己烷（2000mL）、甲基二氯硅烷（172.5g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）和乙烯基甲基二氯硅烷（141g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）。然后向所得的混合物慢慢鼓泡通入氨（获自 Matheson Tri Gas, Baking Ridge, NJ），并提高混合物的温度。加入了 143g 氨后，反应停止。将所得的盐收集在过滤器上。从所得的滤液蒸发溶剂，得到 150g 的粘稠聚硅氮烷。



的制备

[0124] 向装配有机械搅拌器、干冰 / 丙酮冷凝器和氨入口管的 2 升 3 颈烧瓶装入己烷（1250mL）和二氯硅烷（121.2g, 0.3 摩尔, 25 重量%二甲苯溶液, 获自 Gelest, Morrisville, PA）。然后将吡啶（0.6 摩尔, 47.5g, 获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI）慢慢加到烧瓶。接着将甲基二氯硅烷（0.5 摩尔, 57.5g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA）和乙烯基甲基二氯硅烷（0.2 摩尔, 28.2g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill MA）加到烧瓶。然后向所得的混合物慢慢鼓泡通入氨（获自 Matheson Tri Gas, Baking Ridge, NJ），并提高混合物的温度。加入了 65g 氨后，反应停止。将所得的盐收集在过滤器上。从所得的滤液蒸发溶剂，得到 63g 的粘稠聚硅氮烷。



[0126] 向装配有机械搅拌器、干冰 / 丙酮冷凝器和氨入口管的 2 升 3 颈烧瓶装入己烷（1000mL）和二氯硅烷（0.42 摩尔, 169.7g, 25 重量%二甲苯溶液, 获自 Gelest,

Morrisville, PA)。然后将吡啶 (0.84 摩尔, 66.4g, 获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) 慢慢加到烧瓶。接着将甲基二氯硅烷 (0.18 摩尔, 20.7g, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 加到烧瓶。然后向所得的混合物慢慢鼓泡通入氨 (获自 Matheson Tri Gas, Baking Ridge, NJ), 并提高混合物的温度。加入了 35g 氨后, 反应停止。将所得的盐收集在过滤器上。从所得的滤液蒸发溶剂, 得到 16.9g 的粘稠聚硅氮烷。

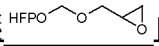
[0127] $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(=O)OCH_3$ (其中 a 平均值为 6.7) 的制备

[0128] 除非另外指明, 否则“HFPO-”指甲酯 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)C(=O)OCH_3$ 的单价端基 $F(CF(CF_3)CF_2O)_aCF(CF_3)-$, 其中“ a ”平均值为约 6.7, 且甲酯的平均分子量为约 1,211 克/摩尔。该甲酯基本上通过在美国专利 No. 3,250,808 (Moore 等人) 中描述的方法制得 (该方法的描述内容以引用方式并入本文), 并通过分馏进行纯化。

[0129] 通过基本上如美国专利申请 No. 2005/0250921 (Qiu 等人) 在第 6 页和第 7 页在 FC-4 的工序中所述用单乙醇胺进行处理, 将该甲基酯转化为阿米酚 HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂OH。

[0130] 2-HFPO-  的制备

[0131] 将 114g (约 0.1 摩尔) HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂OH (如上所述制备) 溶于 20mL C₄F₉OCH₃ (以 NOVEC™ Engineered Fluid HFE-7100 从 3M Company, St. Paul, MN 市售获得) 中, 用 10mL SOCl₂ 处理, 并将所得的混合物加热回流 18 小时。然后从混合物除去溶剂, 所得的残余物在约 100℃ 下加热 10 小时以得到 HFPO-C(=O)NHCH₂CH₂Cl, 将其中 20.0g 在约 25mL CH₃OH 中调成浆液, 该约 25mL CH₃OH 含有 4.0g 的 25 重量% NaOCH₃ 的 CH₃OH 溶液 (获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)。在 23℃ 下 20 小时后, 将浆液在水中猝灭并用 C₄F₉OCH₃ 萃取以得到 15.0g 2-HFPO- , 为低粘度液体。核磁共振 (NMR) 和红外 (IR) 分析证实了该结构。

[0132] HFPO- 二元醇二缩水甘油醚  的制备

[0133] 基本上如美国专利 No. 7,294,731 (Flynn 等人) 的实例 1 中所述, 用硼氢化钠还原 HFPO-C(=O)OCH₃ (如上所述制备) 以制备 HFPO-CH₂OH, 然后将后者用烯丙基溴进行烷基化以形成 HFPO-CH₂OCH₂CH=CH₂。

[0134] 将 13.0g HFPO-CH₂OCH₂CH=CH₂ 溶于 15mL 叔丁基甲基醚中, 用 4g 的间氯过苯甲酸 (mCPBA) 处理。取经处理的混合物的等分试样在 5mL 全氟 -N- 甲基吗啉 (以商品名 PF5052 从 3M Company St. Paul, MN 市售获得) 中猝灭, 由此分离出经处理的混合物的样本进行核磁共振 (NMR) 分析。NMR 显示大于 90% 的残余烯丙基基团。再向混合物加入 2.0g mCPBA, 将混合物在蒸汽浴上加热两小时。NMR 显示 28% 的残余烯丙基基团。再向混合物加入 3.0g mCPBA, 将混合物搅拌回流 20 小时。将混合物在全氟 -N- 甲基吗啉中猝灭, 过滤并浓缩成所需的二缩水甘油醚 (6.8g), 为无色油。

[0135] 2- (全氟戊基)  的制备

[0136] 将 C₅F₁₁COOCH₃ (通过己酰氯的电解氟化并随后与甲醇、82% 直链 C₅F₁₁ 反应制得) 和 NH₂C₂H₄OH 各 1 摩尔在甲醇 (约 200mL) 中在 55-60℃ 下加热 18 小时, 然后除去溶剂以得到 355.3g C₅F₁₁CONHC₂H₄OH, 将其中 100g 用 25mL SOCl₂ (获自 Aldrich Chemical

Company, Milwaukee, WI) 小心进行处理, 在 55–60°C 下加热 18 小时, 除去溶剂以得到 102.1g $C_5F_{11}CONHC_2H_4Cl$, 将其中 37.5g 溶于 100mL 甲醇中, 用 6.0g 粉末 NaOH 处理。所得混合物在 23°C 下搅拌 20 小时后, 将混合物在水中猝灭, 用二氯甲烷萃取, 用 $MgSO_4$ 干燥。蒸馏干燥的混合物, 得到 15.0g 纯 C_5F_{11} -噁唑啉, 为无色液体 (沸点 170°C)。

[0137] 1,1-二氢全氟丁基二缩水甘油醚 C_4F_7 的制备

[0138] 在搅拌 800g (4.0 摩尔) $C_3F_7CH_2OH$ (获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)、840g (9.1 摩尔) 表氯醇 (获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI)、5g ADOGEN 464 相转移催化剂 (甲基三烷基 (C8–C10) 氯化铵, 获自 Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI) 和 1 升四氢呋喃 (THF) 的同时, 滴加 320g 50 重量% NaOH。所得反应混合物放热至 37°C, 然后将其在 60°C 下保持 17 小时。除去 THF, 所得残余物用 1 升水洗涤。将所得的下有机层溶于二氯甲烷, 用水再次洗涤, 然后去除溶剂并蒸馏至 307g (在 0.0013 大气压下沸点 70°C)。

[0139] N-缩水甘油基-N-甲基全氟丁烷磺酰胺 $C_4F_9SO_2N$ 的制备

[0140] 将基本上按照美国专利 No. 6, 664, 354 (Savu 等人) 的实例 1 制备的 313g $C_4F_9SO_2NHCH_3$ 加到 3 颈反应烧瓶中的 220g 25 重量% NaOCH₃ 的 CH_3OH 溶液 (于约 100mL CH_3OH 加上约 250mL 甲苯中)。除去溶剂, 将所得的片状物溶于 250mL 四氢呋喃 (THF) 中, 用 400mL (5.1 摩尔) 表氯醇处理。将所得混合物在 80°C 下搅拌 4 小时后, 气液色谱 (GLC) 显示反应完成。将混合物冷却, 用水洗涤, 将所得的下有机层溶于二氯甲烷中, 用 $MgSO_4$ 干燥, 过滤并浓缩。进行蒸馏, 得到未反应的表氯醇和所需的缩水甘油基衍生物的初馏物, 为无色液体 (沸点 95–105°C), 260.8g。

[0141] 全氟聚(亚甲基氧化物-co-环氧乙烷)双(二元醇)双(缩水甘油基醚), LTM 的制备

[0142] 相应的二烯丙基醚 (其中 LTM 代表具有结构 $-CF_2O(CF_2O)_n(C_2F_4O)_qCF_2-$ 的二价全氟聚醚基团, 作为当量重量为 950 的二醇市售获自 Solvay Solexis, Houston, Texas) 基本上如美国专利 No. 7, 294, 731 (Flynn 等人) 的实例 3 中所述制备, 然后用过量的间氯过苯甲酸 (mCPBA) 按与上文对 HFP0-二元醇烯丙基醚所述基本上相同的方式进行环氧化, 以得到无色油。

[0143] N-(2-氨基乙基)-N-甲基全氟丁烷磺酰胺 $C_4F_9SO_2N(Me)$ 的制备

[0144] 将 N-甲基全氟丁烷磺酰胺 (626g, 2 摩尔, 基本上按照美国专利 No. 6, 664, 354 (Savu 等人) 的实例 1 制备)、2-乙基-2-噁唑啉 (198g, 2 摩尔, 获自 Alfa Aesar, Ward Hill, MA) 和碳酸钠 (17g, 0.16 摩尔, 获自 EMD Chemicals, Gibbstown, NJ) 进行组合并在 140°C 下加热 16 小时以形成 N-(2-(N-甲基全氟丁烷磺酰胺)乙基)丙酰胺。将此酰胺用 250mL 去离子水萃取两次, 与 250mL 浓盐酸和 100mL 去离子水的混合物在 100°C 下加热 18 小时, 用 925mL 的 24 重量% 氢氧化钠水溶液萃取, 用 250mL 10 重量% 氢氧化钠水溶液萃取, 蒸馏以得到 N-(2-氨基乙基)-N-甲基全氟丁烷磺酰胺 (538g; 75% 回收率; 气相色谱 (GC) 测出 94% 纯度; 在 0.0026 大气压下在 104–109°C 下蒸馏)。

[0145] 亚甲基二苯基-4,4'-二异氰酸酯和 N-甲基-N-羟乙基全氟丁烷磺酰胺的单加合

物 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$ 的制备

[0146] 本化合物基本上按照美国专利 No. 7, 345, 123 (Qiu 等人) 的第 12 栏第 40-54 行中所述的方法制备。

[0147] N-3(三甲氧基甲硅烷基)丙基 HFPO-甲酰胺 $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$ 的制备

[0148] 向 1 升圆底烧瓶加入 500g (0.40255 摩尔) HFPO-C(=O)OCH₃ (如上所述制备) 和 72.11g (0.040225 摩尔) 氨基丙基三甲氧基硅烷。将烧瓶在油浴中加热至 75℃ 的内部温度过夜, 通过傅里叶变换红外光谱法监测约 1790cm⁻¹ 处的峰消失和约 1710cm⁻¹ 处的峰的出现。然后将所得的混合物在约 0.0013 大气压的真空下在室温下放置 48 小时。

[0149] 实例 1

[0150] 将 $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (0.2g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS1 (2g; 如上所述制备) 于二甲苯 (2g) 中的溶液加热到 130℃ 保持 4 小时。当所得的均匀溶液冷却到室温时, 形成两层。将溶液用 12g 的乙酸乙酯稀释。然后, 向 5g 的该溶液加入 0.0136g 的过氧化二异丙苯, 将所得的溶液涂布在铝板上, 在 150℃ 下固化 18 小时。

[0151] 实例 2

[0152] 实例 2 按与实例 1 基本上相同的方式进行, 例外的是 $\text{HFPO}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 用 0.2g 的 $\text{HFPO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (如上所述制备) 代替。

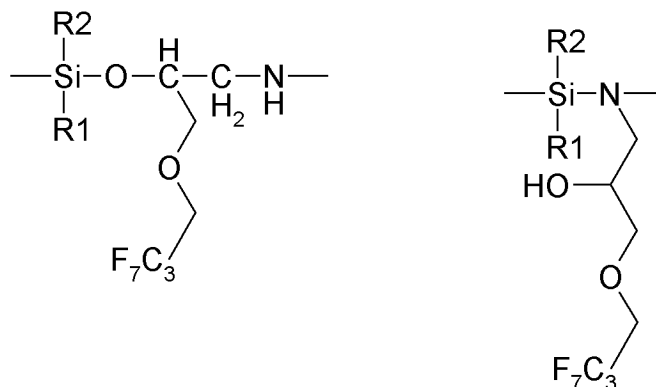
[0153] 实例 3

[0154] 将 $\text{C}_9\text{F}_{11}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (0.8g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS1 (2g; 如上所述制备) 的溶液加热到 130℃ 保持 1 小时, 得到均匀溶液。向 0.68g 的该均匀溶液加入 0.0136g 的过氧化二异丙苯, 将所得的溶液涂布在铝板上, 在 150℃ 下固化 18 小时。

[0155] 实例 4

[0156] 实例 4 按与实例 3 基本上相同的方式进行, 例外的是 $\text{C}_9\text{F}_{11}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 用 $\text{C}_9\text{F}_{11}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (0.8g; 如上所述制备) 代替。对所得产物的核磁共振 (NMR) 分析显示该环氧基开环掺入从而得到以下结构中之一者或两者:

[0157]



[0158] 实例 5

[0159] 实例 5 按与实例 3 基本上相同的方式进行, 例外的是 $\text{C}_9\text{F}_{11}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ 用 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$ (0.8g; 如

[0178] 实例 15

[0179] 实例 15 按与实例 13 基本上相同的方式进行,例外的是 $\text{C}_9\text{F}_{11}-\text{N}=\text{O}$ 用 0.8g $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (如上所述制备) 代替。

[0180] 实例 16

[0181] 实例 16 按与实例 11 基本上相同的方式进行,例外的是 $\text{HFPO}-\text{N}=\text{O}$ 用 0.2g 的 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (如上所述制备) 代替。

[0182] 实例 17

[0183] 将 $\text{HFPO}-\text{N}=\text{O}$ (0.1g; 如上所述制备)、聚硅氮烷 PS1 (1g; 如上所述制备)、0.22g 的 0.373 重量% Pt (0)- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的甲苯溶液和叔丁基甲基醚 (2g) 进行混合以形成透明溶液。将溶液涂布在铝板上,在 120°C 下固化 5 小时。

[0184] 实例 18

[0185] 将 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (0.2g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS2 (2g; 如上所述制备) 于二甲苯 (2g) 中的溶液加热到 130°C 保持 4 小时,得到浑浊溶液,其当冷却到室温时形成两层。然后将该溶液用乙酸乙酯 (12g) 稀释,向 5g 的稀释溶液加入 0.036g 的过氧化二异丙苯。将溶液涂布在铝板上,在 150°C 下固化 18 小时。

[0186] 实例 19

[0187] 将 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (0.2g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS2 (2g; 如上所述制备) 于二甲苯 (2g) 中的溶液加热到 130°C 保持 4 小时,得到浑浊溶液,其当冷却到室温时形成两层。将溶液用叔丁基甲基醚 (12g) 稀释,并向 2g 的该稀释溶液加入 0.364g 的 0.373 重量% Pt (0)- $\text{Me}_2\text{Si}(\text{CH}=\text{CH}_2)_2$ 的甲苯溶液。将溶液涂布在铝板上,在 120°C 下固化 16 小时。

[0188] 实例 20

[0189] 将 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (0.08g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS3 (2g; 如上所述制备) 于二甲苯 (2g) 中的溶液加热到 130°C 保持 10 小时,得到浑浊溶液,其当冷却到室温时形成两层。将溶液用叔丁基甲基醚 (13.3g) 稀释以形成透明溶液。将 1g 的该透明溶液 (0.116g 固体) 与 0.013g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 (DBU, 获自 ICI America, Portland, OR) 混合并涂布在铝板上。所得的涂层在溶剂蒸发后几分钟内达到触干 (相比于没有 DBU 的相应涂层)。将干燥的涂层中的一些在室温下进一步固化;一些在 70°C 下进一步固化 2 天;一些在 80°C 下进一步固化;一些在 150°C 下进一步固化。

[0190] 实例 21

[0191] 将 $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{N}$ (0.08g; 如上所述制备) 和聚硅氮烷 PS4 (2g; 如上所述制备) 于二甲苯 (2g) 中的溶液加热到 130°C 保持 10 小时,得到浑浊溶液,其当冷却到室温时形成两层。将溶液用乙酸乙酯 (12g) 稀释以形成透明溶液。将 1g 的该透明溶液 (0.116g 固体) 与 0.013g 1,8-二氮杂双环 [5.4.0]-7-十一烯 (DBU, 获自 ICI America, Portland, OR) 混合并涂布在铝板上。所得的涂层在 70°C 下固化得非常快 (相比于没有 DBU 的相应涂层)。

[0192] 将本文所引述的专利、专利文献、出版物中包含的参考说明内容以引用的方式全文并入本文,就如同将每一个参考说明内容都单独引入本文一样。对于本领域的技术人员显而易见的是,在不脱离本发明的范围和精神的条件下,可对本发明作出各种无法预见的修改和更改。应当理解,本发明无意于不当地限制于本文所示出的示例性实施例和实例,并

且上述实例和实施例仅以举例的方式提出,而且本发明的范围仅受下面本文所示出的权利要求书的限定。