



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102712665 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201080059609. 6

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 12. 20

C07F 7/18(2006. 01)

(30) 优先权数据

C07F 7/10(2006. 01)

61/290, 925 2009. 12. 30 US

C08G 77/04(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

C09J 183/04(2006. 01)

2012. 06. 27

C09J 7/02(2006. 01)

审查员 李旭英

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/061260 2010. 12. 20

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/090643 EN 2011. 07. 28

(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 理查德·G·汉森 戴维·S·海斯

苏雷什·S·耶尔 约翰·W·弗兰克

拉梅什·C·库玛

(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

权利要求书3页 说明书20页

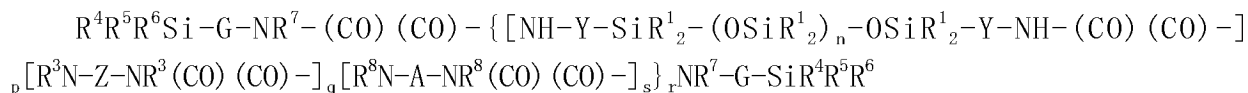
(54) 发明名称

含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物及自其形成的聚合物

(57) 摘要

本发明提供了含硅氧烷的反应性化合物,所述反应性化合物含有可湿固化的烷氧基-硅烷官能端基并且还含有含氟碳的链段。所述含硅氧烷并含氟碳的反应性化合物可自含硅氧烷并含氟碳的乙二酰胺化合物或胺化合物制备。可自所述反应性化合物通过与水反应,制备含硅氧烷并含氟碳的聚合物。所述含硅氧烷并含氟碳的聚合物可以是防粘材料或粘合剂。

1. 一种反应性化合物,所述反应性化合物具有下式:



其中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基基团;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团;

A 为含氟碳的二价基团;

每个 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与 Z 以及与它们二者所连接的氮合在一起形成杂环基团;

每个 R^8 为氢或烷基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,

前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基基团或杂烷基基团;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

s 为 1 或更大的整数;

q 为 0 或更大的整数;并且

r 为 1 或更大的整数。

2. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中至少 50% 的 R^1 基团为甲基。

3. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 Y 为具有 1-4 个碳原子的亚烷基。

4. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 n 为至少 40。

5. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 相同。

6. 根据权利要求 5 所述的反应性化合物,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 包括具有 1-6 个碳原子的烷氧基基团。

7. 根据权利要求 1 所述的反应性化合物,其中 A 包括 $-B-R^F-B-$ 类型的基团,其中每个 B 独立地为连接基团,所述连接基团包括具有 1-10 个碳原子的亚烷基基团,或含一个或多个氧原子及 1-10 个碳原子的杂亚烷基基团,或含羰基氨基的基团;并且

R^F 为氟代亚烷基基团或氟代杂亚烷基基团。

8. 根据权利要求 7 所述的反应性化合物,其中 R^F 包括:

$-(CF_2CF_2)_a-$,

$-R^9-O[CF(CF_3)CF_2O]_wCF(CF_3)-$

$-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_bOCF_2-R^9-CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_dCF(CF_3)-$

$-CF_2O-[CF_2O]_f-[CF_2CF_2O]_g-[CF(CF_3)CF_2O]_h-CF_2-$

$-CF_2O-(CF_2CF_2O)_k-CF_2-$,

$-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_k-CF_2CF_2-$ 或

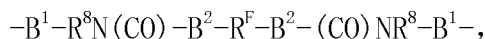
$-CF_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_k-CF_2CF_2CF_2-$,

其中 a 为 2-10 的整数;

R^9 为具有 1-20 个碳原子的全氟亚烷基基团;并且

w、b、d、f、g、h 和 k 各自独立地为 0-35 范围内的整数。

9. 根据权利要求 7 所述的反应性化合物,其中 $-B-R^F-B-$ 具有下式



其中, R^F 为氟代亚烷基基团或氟代杂亚烷基基团;

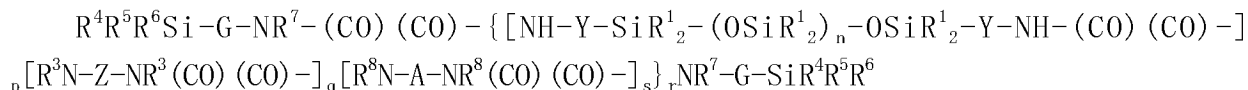
每个 R^8 为氢或烷基;

每个 B^1 独立地为亚烷基或杂亚烷基;并且

每个 B^2 独立地为单键、亚烷基或杂亚烷基。

10. 一种包含反应混合物的反应产物的聚合物,所述反应混合物包含:

具有下式的反应性化合物:



其中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基基团;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团;

A 为含氟碳的二价基团;

每个 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与 Z 以及与它们二者所连接的氮合在一起形成杂环基团;

每个 R^8 为氢或烷基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,

前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基基团或杂烷基基团;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

s 为 1 或更大的整数;

q 为 0 或更大的整数;并且

r 为 1 或更大的整数;和

水,

其中,所述反应产物是通过所述反应性化合物的端基 $-SiR^4R^5R^6$ 与水反应生成硅醇基团、然后所述硅醇基团进一步缩合形成 $-Si-O-Si-$ 键而得到的。

11. 根据权利要求 10 所述的聚合物,其中所述反应性化合物的 n 为至少 40。

12. 根据权利要求 10 所述的聚合物,其中所述反应性化合物的 R^4 、 R^5 、 R^6 相同。

13. 根据权利要求 12 所述的聚合物,其中 R^4 、 R^5 、 R^6 包含具有 1-6 个碳原子的烷氧基基团。

14. 根据权利要求 10 所述的聚合物,其中水包括环境湿气。

15. 根据权利要求 10 所述的聚合物,其中所述反应混合物还包含湿固化催化剂。

16. 根据权利要求 15 所述的聚合物,其中所述湿固化催化剂包括:酸、酸酐、有机锡化合物、叔胺或它们的组合。

17. 根据权利要求 10 所述的聚合物,其中所述聚合物包括防粘材料。

18. 根据权利要求 10 所述的聚合物,还包含增粘树脂以形成压敏粘合剂。

19. 根据权利要求 10 所述的聚合物,还包含交联剂。

20. 根据权利要求 19 所述的聚合物,其中所述交联剂包括:

多官能烷氧基硅烷、二氧化硅纳米颗粒或

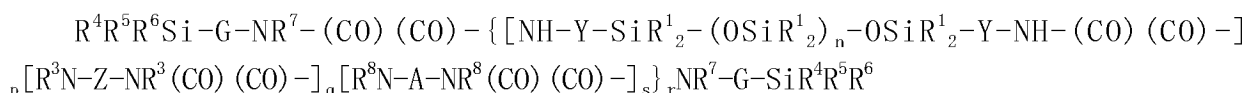
表面上包含多个羟基基团的纳米颗粒。

21. 一种制品,所述制品包含:

基底;和

所述基底上的聚合物层,其中所述聚合物包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含:

具有下式的反应性化合物:



其中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基;

每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;

G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基基团;

Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团;

A 为二价氟碳基团;

每个 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与 Z 以及与它们二者所连接的氮合在一起形成杂环基团;

每个 R^8 为氢或烷基;

R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,

前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团;

每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基基团或杂烷基基团;

n 独立地为 0-1500 的整数;

p 为 1 或更大的整数;

s 为 1 或更大的整数;

q 为 0 或更大的整数;并且

r 为 1 或更大的整数;和

水,

其中,所述反应产物是通过所述反应性化合物的端基 $-SiR^4R^5R^6$ 与水反应生成硅醇基团、然后所述硅醇基团进一步缩合形成 $-Si-O-Si-$ 键而得到的。

22. 根据权利要求 21 所述的制品,其中所述聚合物包括防粘材料。

23. 根据权利要求 22 所述的制品,其中所述基底包括:

膜、板、光学器件或具有尖锐边缘的切削工具的表面。

24. 根据权利要求 23 所述的制品,其中所述切削工具包括剪刀、刀、机器刀片、或锯。

25. 根据权利要求 21 所述的制品,其中所述聚合物层还包含增粘树脂。

26. 根据权利要求 25 所述的制品,其中所述基底包括:

膜、板、胶带背衬或隔离衬片。

含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物及自其形成的聚合物

技术领域

[0001] 总体而言,本发明涉及反应性化合物,具体而言,涉及含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物及自这些反应性化合物制得的聚合物。

背景技术

[0002] 硅氧烷聚合物具有独特的性质,所述性质主要源自硅氧烷键的物理和化学特性。这些性质包括低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外辐射、低表面能和疏水性、对许多气体的高度可渗透性、以及生物相容性。但硅氧烷聚合物常常缺乏拉伸强度。

[0003] 硅氧烷聚合物的低拉伸强度可通过形成嵌段共聚物得到改善。一些嵌段共聚物含“软”硅氧烷聚合物嵌段或链段以及多种“硬”嵌段或链段中的任何一种。聚二有机硅氧烷-聚酰胺和聚二有机硅氧烷-聚脲为示例性的嵌段共聚物。

[0004] 聚二有机硅氧烷-聚酰胺已通过氨基封端的有机硅与短链二羧酸的缩合反应制备。或者,这些共聚物已通过羧基封端的有机硅与短链二胺的缩合反应制备。由于聚二有机硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)和聚酰胺的溶解度参数常常显著不同,故可能难以找到可产生高度聚合的制备基于硅氧烷的聚酰胺的反应条件,尤其是在与较大的聚有机硅氧烷链段同系物发生反应时更是如此。许多已知的基于硅氧烷的聚酰胺共聚物含较短的聚二有机硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)链段,如具有不超过约 30 个二有机甲硅烷氧基(例如二甲基甲硅烷氧基)单元的链段,或者共聚物中聚二有机硅氧烷链段的量较低。也就是说,所得共聚物中聚二有机硅氧烷(例如聚二甲基硅氧烷)软链段的比率(即基于重量计的量)往往较低。

[0005] 聚二有机硅氧烷-聚脲是另一种类型的嵌段共聚物。虽然这些嵌段共聚物具有许多理想的特性,但它们中的一些在经受高温(如 250℃或更高)时往往发生降解。

发明内容

[0006] 本发明提供了含可湿固化基团的反应性化合物及制备所述反应性化合物的方法。此外还公开了自所述可湿固化的反应性化合物制得的聚合物及含这些聚合物的制品。

[0007] 公开了下式所描述的反应性化合物:

[0008] $R^4R^5R^6Si-G-NR^7-(CO)(CO)-\{[NH-Y-SiR^1_2-(OSiR^1_2)_n-OSiR^1_2-Y-NH-(CO)(CO)-]\}_p$

[0009] $[R^3N-Z-NR^3(CO)(CO)-]_q[R^8N-A-NR^8(CO)(CO)-]_s\}_rNR^7-G-SiR^4R^5R^6$

[0010] 式 I

[0011] 其中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合;G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基或亚芳烷基基团;Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团;A 为含氟碳的二价基团;每个 R^3 为氢或烷基,或者 R^3 与 Z 以及它们二者所连接的氮合在一起形成杂环基团;每个 R^8 为氢或烷基; R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团;每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基基团或杂烷基基团;n 独

立地为 0-1500 的整数 ;p 为 1 或更大的整数 ;s 为 1 或更大的整数 ;q 为 0 或更大的整数 ;r 为 1 或更大的整数。

[0012] 还公开了包含反应混合物的反应产物的聚合物,其中所述反应混合物包含具有上面式 I 的化学式的反应性化合物和水。所述反应混合物还可包含湿固化催化剂和 / 或交联剂。

[0013] 还公开了包含基底和所述基底上的聚合物层的制品,其中所述聚合物包含反应混合物的反应产物,所述反应混合物包含具有上面式 I 的化学式的反应性化合物和水。在一些实施例中,所述聚合物包含防粘材料,所述基底包含膜、板、光学器件或具有尖锐边缘的切削工具的表面。在其他实施例中,所述聚合物层还包含增粘树脂,所述基底包含膜、板、胶带背衬或隔离衬片。

具体实施方式

[0014] 本发明提供了含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物及制备这些可湿固化化合物的方法。所述可湿固化的化合物含硅氧烷链段和氟碳链段,并还可含其他链段。所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可易于自一系列广泛的前体分子制备。所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可用来制备广泛的含硅氧烷并含氟碳的聚合物。所述含硅氧烷并含氟碳的聚合物可以是交联的或未交联的,并可以是弹性体聚合物或防粘聚合物。所述弹性体聚合物可用来通过加入有机硅增粘树脂而制备压敏粘合剂。自本发明的所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物制得的聚合物具有聚硅氧烷的许多理想的特性,例如低玻璃化转变温度、热稳定性和氧化稳定性、抗紫外辐射、低表面能和疏水性、及对许多气体的高度可渗透性。此外,由于所述聚合物自从硅氧烷聚乙二酰胺制得的含硅氧烷的可湿固化化合物制得,故所形成的聚合物可因这些基团而具有改进的机械强度和热稳定性。另外,由于所述聚合物至少还含含氟碳的链段,故所述聚合物具有硅氧烷聚合物所不能获得的性质。在一些实施例中,所述聚合物具有理想的光学性质,例如光学透明或具有低折射率或甚至这些性质的组合。

[0015] 术语“一个(种)”和“该”与“至少一个(种)”可替换使用,意指一个(种)或多个(种)所描述的要素。

[0016] 本文中用到的术语“含硅氧烷的”指含硅氧烷单元的大分子。术语硅氧烷和有机硅可互换地使用,指具有二烷基或二芳基硅氧烷($-\text{SiR}_2\text{O}-$)重复单元的单元。

[0017] 本文中用到的术语“含氟碳的”指含氟碳单元、通常是氟碳重复单元的大分子。所述氟碳单元通常是全氟化的(意味着所有氢均被氟原子所代替),并可以是未被杂原子所取代的,例如 $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n-$ 单元,或者是被杂原子所取代的,例如氟化聚醚,所述氟化聚醚的重复单元可包括例如 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2)-$ 、 $-(\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2)-$ 或 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3))-$ 重复单元。

[0018] 在提及二胺和乙二酰胺酯时,术语“基于烃的”指含亚烷基和杂亚烷基基团、尤其是氧亚烷基基团的大分子。

[0019] 本文中用到的术语“链段化合物”指包含相连链段的大分子化合物,每个链段主要构成单个结构单元或重复单元类型。所述链段可以任何顺序排列。例如,链段化合物 $\text{X}-\{[\text{D}^1-]_a[\text{D}^2-]_b[\text{D}^3-]_c\}_d-\text{X}$ 含封端基团 X 和重复链段 D^1 、 D^2 和 D^3 ,这些重复链段在化合物内可以任何次序排列。

[0020] 本文中用到的术语“粘合剂”指可用来将两个粘附体粘附于一起的聚合物组合物。粘合剂的实例有热活化粘合剂和压敏粘合剂。

[0021] 热活化粘合剂在室温下是不粘的,但在高温下将变粘并能结合到基底。这些粘合剂的玻璃化转变温度(T_g)或熔点(T_m)通常高于室温。当温度升到 T_g 或 T_m 以上时,储能模量通常减小,粘合剂变粘。

[0022] 压敏粘合剂组合物是本领域普通技术人员所熟知的,具有包括如下的室温性质:(1)干粘性和永久粘性,(2)在不超过指压下粘附,(3)保持在粘附体上的足够的能力,和(4)从粘附体上清洁地移除的足够的内聚强度。已发现可很好地用作压敏粘合剂的材料为设计和配制为具有所需粘弹性的聚合物,所述粘弹性带来粘性、剥离粘合力 and 剪切持粘力的理想平衡。获得性质的适当平衡不是简单的过程。

[0023] 术语“烯基”是指为烯烃原子团的单价基团,烯烃为具有至少一个碳-碳双键的烃。烯基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常含 2-20 个碳原子。在一些实施例中,烯基含 2-18、2-12、2-10、4-10、4-8、2-8、2-6 或 2-4 个碳原子。示例性的烯基基团包括乙烯基、正丙烯基和正丁烯基。

[0024] 术语“烷基”是指为烷烃原子团的单价基团,烷烃为饱和烃。烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并通常具有 1-20 个碳原子。在一些实施例中,烷基基团含 1-18、1-12、1-10、1-8、1-6 或 1-4 个碳原子。烷基基团的实例包括但不限于甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、正己基、环己基、正庚基、正辛基和乙基己基。

[0025] 术语“亚烷基”是指为烷烃基团的二价基团。亚烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合。亚烷基常具有 1-20 个碳原子。在一些实施例中,亚烷基含 1-18、1-12、1-10、1-8、1-6 或 1-4 个碳原子。亚烷基的原子团中心可在同一碳原子上(即次烷基)或在不同的碳原子上。

[0026] 术语“烷氧基”是指具有式 $-OR$ 结构的单价基团,其中 R 为烷基。

[0027] 术语“烷氧羰基”是指具有式 $-(CO)OR$ 结构的单价基团,其中 R 为烷基, (CO) 表示羰基,其中碳以双键连接氧。

[0028] 术语“芳烷基”是指式 $-R^a-Ar$ 的单价基团,其中 R^a 为亚烷基, Ar 为芳基基团。也就是说,芳烷基为被芳基所取代的烷基。

[0029] 术语“亚芳烷基”是指式 $-R^a-Ar^a-$ 所示的二价基团,其中 R^a 为亚烷基, Ar^a 为亚芳基(即亚烷基与亚芳基键合)。

[0030] 术语“芳基”是指为芳族碳环的单价基团。芳基可以具有一至五个与芳环连接或稠合的环。其他环结构可以是芳族的、非芳族的或它们的组合。芳基基团的实例包括但不限于苯基、联苯基、三联苯基、蒽基、萘基、苊基、蒽醌基、菲基、蒽基、芘基、花基和茚基。

[0031] 术语“亚芳基”是指碳环芳族二价基团。所述基团具有一至五个相连的、稠合的或它们的组合的环。其他环可以是芳族的、非芳族的或它们的组合。在一些实施例中,亚芳基基团具有至多 5 个环、至多 4 个环、至多 3 个环、至多 2 个环、或一个芳环。例如,亚芳基基团可以是亚苯基。

[0032] 术语“羰基”是指具有式 $-(CO)-$ 结构的二价基团,其中碳原子以双键与氧原子连接。

[0033] 术语“卤素”是指氟、氯、溴或碘。

[0034] 术语“卤代烷基”是指有至少一个氢原子被卤素所代替的烷基。一些卤代烷基基团为氟代烷基基团、氯代烷基基团或溴代烷基基团。

[0035] 术语“杂亚烷基”是指包含至少两个由硫、氧或 -NR- 连接的亚烷基基团的二价基团,其中 R 为烷基。所述杂亚烷基可以是直链的、支链的、环状的或它们的组合,并可含至多 60 个碳原子和至多 15 个杂原子。在一些实施例中,所述杂亚烷基含至多 50 个碳原子、至多 40 个碳原子、至多 30 个碳原子、至多 20 个碳原子或至多 10 个碳原子。一些杂亚烷基为聚环氧烷,在其中,杂原子为氧。氟代杂亚烷基为氟化或全氟化的杂亚烷基(当杂原子为氧时也称氟化或全氟化聚醚),为其中至少一些或全部(在全氟化情况下)氢被氟原子所代替的杂亚烷基。

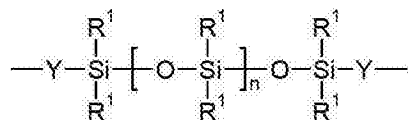
[0036] 术语“乙二酰氨基酯”是指式 $R^aO-(CO)-(CO)-NR^b-$ 的基团,其中每个 (CO) 表示羰基, R^a 为烷基、卤代烷基、芳基、或者被烷基、烷氧基、卤素或烷氧基羰基所取代的芳基、或者式 $-N=CR^{10}R^{11}$ 的亚氨基,其中 R^{10} 为氢、烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基, R^{11} 为烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基, R^b 为氢或烷基基团。

[0037] 术语“亚氨基”是指式 $-N=CR^{10}R^{11}$ 的基团,其中 R^{10} 基团为氢、烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基, R^{11} 基团为烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基。

[0038] 术语“聚合物”和“聚合物材料”是指自一种单体制得的材料如均聚物或指自两种或更多种单体制得的材料如共聚物、三元共聚物等。同样,术语“聚合”指制备聚合物材料的工艺,所述聚合物材料可以是均聚物、共聚物、三元共聚物等。术语“共聚物”和“共聚物材料”是指自至少两种单体制得的聚合物材料。

[0039] 术语“聚二有机硅氧烷”是指具有以下化学式结构的二价链段

[0040]



[0041] 其中每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基、或者被烷基、烷氧基或卤素取代的芳基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基、或它们的组合;下标 n 独立地为 0 至 1500 的整数。

[0042] 术语“室温”和“环境温度”可互换地使用,指 20℃ 至 25℃ 范围内的温度。

[0043] 除非另外指明,否则在所有的情况下,说明书和权利要求书中使用的表示特征大小、量和物理性质的所有数字都应该理解为受术语“约”限制。因此,除非有相反的指示,否则所示数字是近似值,取决于所期望的性质利用本文所公开的教导内容而可以变化。

[0044] 本发明的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物是制备广泛的含硅氧烷的材料的有用合成子。所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可被描述为具有可湿固化的端基的乙二酰氨基化合物。由于这些化合物的湿反应性,故在一些实施例中,可能可取的是在反应混合物中生成所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物,并允许其湿固化以产生聚合物而不是分离出所述可湿固化的硅氧烷化合物并将其用作聚合物合成子。

[0045] 这些含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的一般结构由下式 I 描述,其为链段化合物,其中由下标 p、q 和 s 描述的链段可以任何顺序排列:

[0046] $R^4R^5R^6Si-G-NR^7-(CO)(CO)-\{[NH-Y-SiR^1_2-(OSiR^1_2)_n-OSiR^1_2-Y-NH-(CO)(CO)]_p$

[0047] $[R^3N-Z-NR^3(CO)(CO)]_q[R^8N-A-NR^8(CO)(CO)]_s\}_rNR^7-G-SiR^4R^5R^6$

[0048] 式 I

[0049] 其中,每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基;每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合; G 为具有 1-10 个碳原子的亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团; Z 为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团; A 为二价氟碳或杂氟碳基团;每个 R^3 独立地为氢、烷基或芳基基团或者 R^3 基团与 Z 以及与它们所连接的氮一起形成杂环基团;每个 R^8 独立地为氢、烷基或芳基基团; R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团;每个 R^7 独立地为氢、烷基、芳基或杂烷基基团; n 独立地为 0-1500 的整数; p 为 1 或更大的整数; q 为 0 或更大的整数; s 为 1 或更大的整数; r 为 1 或更大的整数。

[0050] 每个 R^1 独立地为烷基、卤代烷基、芳烷基、烯基、芳基或者被烷基、烷氧基或卤素所取代的芳基。通常,至少 50% 的 R^1 基团为甲基基团。通常,如果一些 R^1 基团不为甲基基团,则其为苯基基团或被取代的芳基基团。在一些实施例中,可取的是替代硅氧烷主链中的一部分甲基基团以实现硅氧烷性质的改变,尤其是光学性质的改变。用例如苯基基团替代相当大量的甲基基团可提高自这些可湿固化的硅氧烷形成的聚合物的折射率。由于其中所有 R^1 基团均为甲基基团的硅氧烷起始原料具有较高的商业可得性和相对较低的成本,故许多实施例的所有或基本上所有 R^1 基团均为甲基基团。

[0051] 每个 Y 独立地为亚烷基、亚芳烷基或它们的组合。通常, Y 基团相同并为具有 1-10 个碳原子的亚烷基基团。更通常, Y 基团为具有 1-3 个碳原子的亚烷基基团。由于可湿固化的硅氧烷通常自其中 Y 基团为亚丙基基团($-CH_2CH_2CH_2-$)的硅氧烷二胺制备,故在许多实施例中, Y 基团为这些基团。

[0052] 每个 R^7 独立地为氢、具有 1-10 个碳原子的烷基基团、具有 1-10 个碳原子的芳基基团、或杂烷基基团。当 R^7 为杂烷基基团时,其可含氮或氧原子。

[0053] 每个 R^3 独立地为氢、具有 1-10 个碳原子的烷基基团、具有 1-10 个碳原子的芳基基团、或者 R^3 基团与 Z 以及与它们所连接的氮合在一起形成杂环基团。通常, R^3 为氢或具有 1-3 个碳原子的烷基基团。

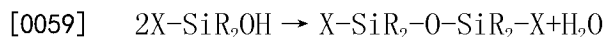
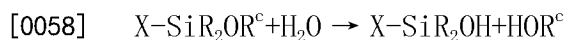
[0054] 每个 R^8 独立地为氢、具有 1-10 个碳原子的烷基基团或具有 1-10 个碳原子的芳基基团。通常, R^8 为氢或具有 1-3 个碳原子的烷基基团。

[0055] 基团 A 为二价氟代亚烷基或氟代杂亚烷基基团。氟代亚烷基基团 A 的实例包括 $-B-(CF_2CF_2)_a-B-$ 基团,氟代杂亚烷基基团包括例如 $-B-(OCF_2CF_2)_a-B-$ 和 $-B-(OCF_2CF(CF_3))_a-B-$ 基团,其中每个 B 独立地为连接基团,所述连接基团包括具有 1-10 个碳原子的亚烷基基团、或含一个或多个氧原子和 1-10 个碳原子的杂亚烷基基团、或含羰基氨基的基团, a 为 1 或更大的整数。

[0056] 基团 G 为用来制备所述可湿固化的硅氧烷的胺分子的残基。 G 通常为具有 1-10 个碳原子、更通常 1-5 个碳原子的亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团。当 G 为杂亚烷基基团时,杂原子可以是氧或氮。在一个特别的实施例中, G 基团包含 $-(CH_2)_2-NH-(CH_2)_3-$ 基团。基团 G 连接 N 原子与可湿固化的烷氧基硅烷基团 $-SiR^4R^5R^6$ 。基团 R^4 、 R^5 和 R^6 各自独立地为烷基、芳基或烷氧基基团,前提条件是 R^4 、 R^5 和 R^6 中的至少一个为烷氧基基团。烷氧基硅烷将如

反应方案 A 中所示与水反应形成硅醇基团。这些硅醇基团再缩合形成 $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ 键。从反应方案 A (其中 R 和 R^c 为烷基、芳烷基或芳基基团) 的反应可以看出, 总的转化是水中的催化转化 (产生的水和消耗的一样多) 并生成一当量的醇。

[0057] 反应方案 A



[0060] 多种多样的可湿固化的烷氧基硅烷基团 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 是可能的。通常有两类可商购并因此易得的可湿固化的烷氧基硅烷基团。在一类中, R^4 、 R^5 和 R^6 基团中的两个为烷氧基基团而另一个基团通常为烷基或芳基基团。在另一易得类中, R^4 、 R^5 和 R^6 基团相同并因此均为烷氧基基团。通常, 在本发明的实施例中, R^4 、 R^5 和 R^6 基团, 无论其为烷基还是烷氧基基团, 均含 1-10 个碳原子或 1-5 个碳原子或甚至 1-3 个碳原子。合适的可湿固化的烷氧基硅烷基团 $-\text{SiR}^4\text{R}^5\text{R}^6$ 的实例包括 $-\text{Si}(\text{OMe})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_3$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Me}$ 、 $-\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OEt})_2\text{Et}$ 、 $-\text{Si}(\text{OPr})_2\text{Me}$ 等, 其中 Me= 甲基、Et= 乙基、Pr= 丙基。

[0061] 下标 n 为 0-1500 的整数。n 的值反映可湿固化的硅氧烷化合物的硅氧烷部分的分子量。广泛的 n 值均可能并可得。例如, 下标 n 可以是至多 1000、至多 500、至多 400、至多 300、至多 200、至多 100、至多 80、至多 60、至多 40、至多 20 或至多 10 的整数。n 的值常常为至少 1、至少 2、至少 3、至少 5、至少 10、至少 20 或至少 40。例如, 下标 n 可以在 40-1500、0-1000、40-1000、0-500、1-500、40-500、1-400、1-300、1-200、1-100、1-80、1-40 或 1-20 范围内。所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的硅氧烷链段的分子量在很大程度上影响自所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物制得的聚合物的最终性质。

[0062] 下标 p 为 1 或更大的整数。在一些实施例中, p 的值在 1-10 范围内。例如, p 的值常常为至多 9、至多 8、至多 7、至多 6、至多 5、至多 4、至多 3 或至多 2 的整数。在一些实施例中, p 的值可以在 1-8、1-6 或 1-4 范围内。在一些实施例中, p 的值大于 10。

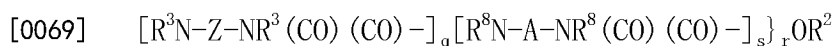
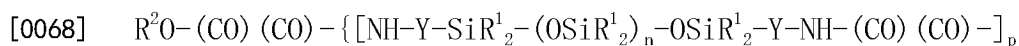
[0063] 下标 q 为 0 或更大的整数。如果 q 的值为 0, 则该值所对的单元在化合物中不存在。如果 q 的值为 1 或更大, 则 q 所对的单元存在。在一些实施例中, q 的值为 1-10。Z 单元为亚烷基、亚芳烷基或杂亚烷基基团。当 Z 为亚烷基或亚芳烷基时, 其通常具有 1-10 个碳原子、更通常 1-6 个碳原子。亚烷基和亚芳烷基基团的实例包括亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚丁基、亚戊基、亚苄基等。当 Z 基团为杂亚烷基基团时, 其通常为氧亚烷基基团。Z 基团还可以是结合 R^3 基团和它们所连接的氮原子的杂环基团。可生成基团的胺的一个实例为哌嗪。

[0064] 下标 s 为 1 或更大的整数。在一些实施例中, s 的值在 1-10 范围内。例如, s 的值常常为至多 9、至多 8、至多 7、至多 6、至多 5、至多 4、至多 3 或至多 2 的整数。在一些实施例中, s 的值可以在 1-8、1-6 或 1-4 范围内。在一些实施例中, s 的值大于 10。

[0065] 下标 r 为 1 或更大的整数。在一些实施例中, r 的值在 1-10 范围内。通常, 下标 r 为 1-5、1-3 或甚至 1-2 的整数。在其他实施例中, r 的值可以大于 10。

[0066] 虽然式 I 示出了单一结构, 但应理解, 本发明的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的样品可含超过一种式 I 的化合物, 即所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可以是混合物。通常, 含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的混合物由为混合物的前体化合物、由含胺的混合物的反应或二者得到。

[0067] 式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可自多种起始原料制备, 这些起始原料的选择将在很大程度上影响自其制得的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物和聚合物的性质。含硅氧烷和氟碳的可湿固化化合物自含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物与含可湿固化基团的胺的反应制备。这些含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯化合物的一般结构由下式 Ia 描述, 其为链段化合物, 其中由下标 p、q 和 s 描述的链段可以任何顺序排列:

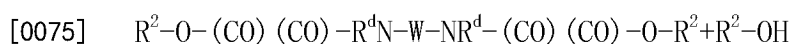


[0070] 式 Ia

[0071] 其中, R^1 、 R^3 、 R^8 、Y、A、Z、n、p、s、q 和 r 同前面的定义, 每个基团 R^2 独立地为烷基、卤代烷基、芳基或者被烷基、烷氧基、卤素、烷氧基羰基或式 $-N=CR^{10}R^{11}$ 的亚氨基所取代的芳基, 其中 R^{10} 为氢、烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基, R^{11} 为烷基、芳烷基、被取代的芳烷基、芳基或被取代的芳基。 R^2 的合适烷基和卤代烷基基团常常具有 1-10、1-6 或 1-4 个碳原子。虽然可使用叔烷基(例如叔丁基)和叔卤代烷基基团, 但常有伯或仲碳原子直接连接(即键合)至相邻的氧代基团。示例性的烷基基团包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基和异丁基。示例性的卤代烷基基团包括其中对应烷基基团上的一些但非全部氢原子被卤素原子所代替的氯代烷基基团和氟代烷基基团。例如, 所述氯代烷基或氟代烷基基团可以是氯甲基、2-氯乙基、2, 2, 2-三氯乙基、3-氯丙基、4-氯丁基、氟甲基、2-氟乙基、2, 2, 2-三氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基等。 R^2 的合适芳基基团包括具有 6-12 个碳原子的那些, 例如苯基。芳基基团可以未被取代或被烷基(例如具有 1-4 个碳原子的烷基如甲基、乙基或正丙基)、烷氧基(例如具有 1-4 个碳原子的烷氧基如甲氧基、乙氧基或丙氧基)、卤素(例如氯、溴或氟)或烷氧基羰基(例如具有 2-5 个碳原子的烷氧基羰基如甲氧基羰基、乙氧基羰基或丙氧基羰基)所取代。式 $-N=CR^{10}R^{11}$ 的合适亚氨基基团为其中 R^{10} 和 R^{11} 为是直链或支链的并通常含 1-10 个碳原子、1-8 个碳原子、1-6 个碳原子或 1-4 个碳原子的烷基基团, 或为具有 6-12 个碳原子的芳基、被取代的芳基、芳烷基和被取代的芳烷基基团的那些。尤其合适的基团 R^2 包括具有 1-4 个碳原子的烷基、具有 1-4 个碳原子的卤代烷基、苯基和亚氨基。

[0072] 可使用多种多样的合成路线来制备式 Ia 的化合物。每种合成路线使用胺例如二胺和草酸酯来生成乙二酰氨基酯键和乙二酰氨基酯端基。在一些合成路线中, 采用了合成砌块法, 其中使二胺与摩尔过量的草酸酯反应生成乙二酰氨基酯封端的化合物。大体反应可由下面的反应方案 B 描述:

[0073] 反应方案 B



[0076] 其中, R^d 为氢或烷基基团, W 为含硅氧烷、含氟碳或基于烃的基团, R^2 同前面的定义。

[0077] 如此形成的乙二酰氨基酯封端的化合物可再与二胺或二胺与乙二酰氨基酯封端的化合物的组合反应, 生成式 I 的乙二酰氨基酯化合物。

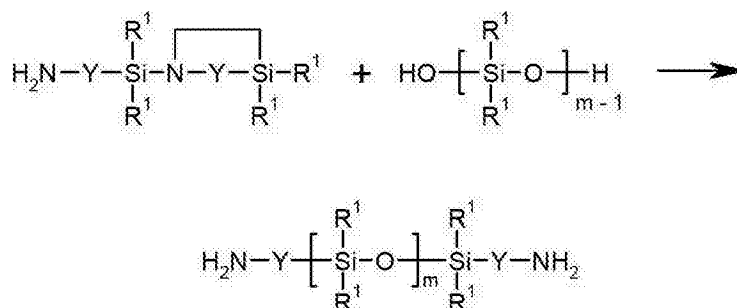
[0078] 用于制备式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的二胺起始原料可以归类

为属于三个大类之一：硅氧烷二胺如聚二甲基硅氧烷二胺；含氟碳的二胺如全氟聚醚二胺；和基于烃的二胺如亚烷基二胺和杂亚烷基二胺。

[0079] 式 I 的乙二酰氨基酯化合物包含基于硅氧烷二胺如以下通式的聚二有机硅氧烷二胺的硅氧烷链段： $\text{H}_2\text{N}-\text{Y}-\text{SiR}^1_2-(\text{OSiR}^1_2)_n-\text{OSiR}^1_2-\text{Y}-\text{NH}_2$ 。这些二胺可通过任何已知的方法制备并可具有任何合适的分子量，例如平均分子量在 700-150,000g/摩尔范围内。合适的聚二有机硅氧烷二胺和制备所述聚二有机硅氧烷二胺的方法在例如美国专利 3,890,269 (Martin)、4,661,577 (Jo Lane 等人)、5,026,890 (Webb 等人)、5,276,122 (Aoki 等人)、5,214,119 (Leir 等人)、5,461,134 (Leir 等人)、5,512,650 (Leir 等人) 和 6,355,759 (Sherman 等人) 中有述。一些聚二有机硅氧烷二胺可例如自 Shin Etsu Silicones of America, Inc., Torrance, CA、自 Wacker Silicones, Adrian, MI 和自 Gelest Inc., Morrisville, PA 商购获得。

[0080] 制备聚二有机硅氧烷二胺的另一方法在美国专利 6,531,620 (Brader 等人) 中有述。在此方法中，使环状硅氮烷与具有羟基端基的硅氧烷材料反应，如下面的反应中所示。

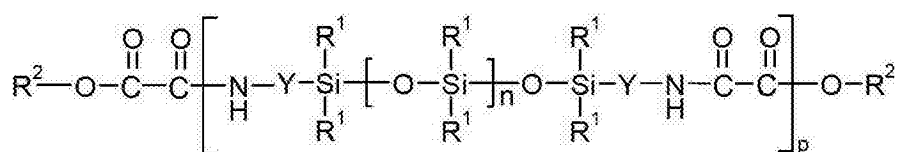
[0081]



[0082] 基团 R^1 和 Y 与针对式 I 所描述的相同。下标 m 为大于 1 的整数。

[0083] 所述聚二有机硅氧烷二胺可直接使用或者可使其与草酸酯反应生成乙二酰氨基酯封端的硅氧烷化合物。通常使用乙二酰氨基酯封端的硅氧烷化合物。乙二酰氨基酯封端的硅氧烷的一般结构由下式 II 描述：

[0084]



[0085] 式 II

[0086] 其中， R^1 、 Y 、 n 、 p 和 R^2 同前面所述。

[0087] 式 II 的乙二酰氨基酯可包括单一化合物(即所有化合物具有相同的 p 和 n 值)或可包括多种化合物(即化合物具有不同的 p 值、不同的 n 值或不同的 p 和 n 值)。 p 值为至少 2 的化合物是扩链的。

[0088] 在一些实施例中，乙二酰氨基酯为下标 p 等于 1 的第一式 II 化合物与下标 p 等于至少 2 的第二式 II 化合物的混合物。所述第一化合物可包括具有不同 n 值的多种不同的化合物。所述第二化合物可包括多种具有不同 p 值、不同 n 值或不同 p 和 n 值的化合物。以混合物中所述第一和第二化合物的重量之和计，混合物可包含至少 50 重量 % 的第一式 II 化合物(即 p 等于 1)和不高于 50 重量 % 的第二式 II 化合物(即 p 等于至少 2)。在一些混

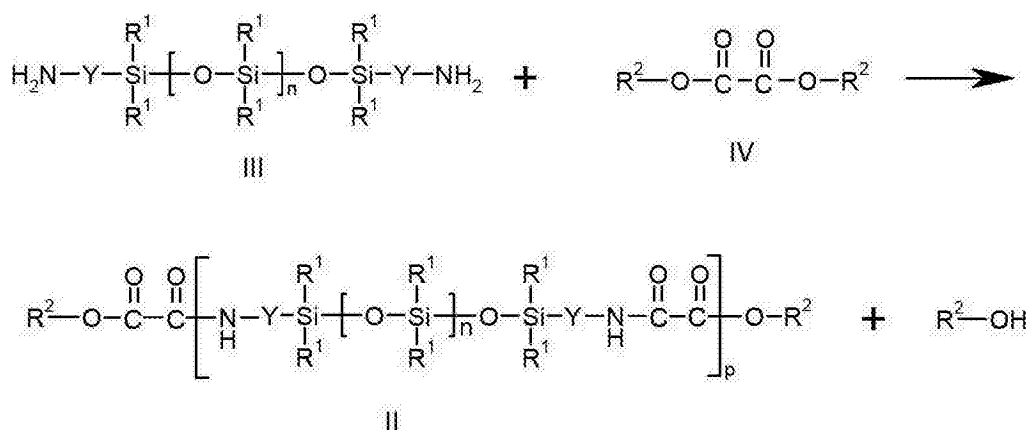
合物中,所述第一化合物以占式 II 化合物总量的至少 55 重量%、至少 60 重量%、至少 65 重量%、至少 70 重量%、至少 75 重量%、至少 80 重量%、至少 85 重量%、至少 90 重量%、至少 95 重量%或至少 98 重量%的量存在。混合物常含不高于 50 重量%、不高于 45 重量%、不高于 40 重量%、不高于 35 重量%、不高于 30 重量%、不高于 25 重量%、不高于 20 重量%、不高于 15 重量%、不高于 10 重量%、不高于 5 重量%或不高于 2 重量%的所述第二化合物。

[0089] 混合物中扩链的式 II 化合物的不同的量可影响式 I 化合物和自式 I 化合物制得的聚合物的性质。也就是说,可优选改变第二式 II 化合物(即 p 等于至少 2)的量以提供具有一系列性质的弹性体材料。例如,较高量的第二式 II 化合物可改变熔体流变性(例如,当以熔体存在时,弹性体材料可更容易地流动)、改变弹性体材料的柔软度、降低弹性体材料的模量或它们的组合。

[0090] 式 II 的含聚二有机硅氧烷的前体可通过任何已知的方法制备。在一些实施例中,该前体按反应方案 B¹制备。

[0091] 反应方案 B¹

[0092]



[0093] 使式 III 的聚二有机硅氧烷二胺与摩尔过量的式 IV 草酸酯在惰性气氛下反应,产生式 II 的含聚二有机硅氧烷的前体和 R²-OH 副产物。在该反应中, R¹、R²、Y、n 和 p 同前面所述。式 II 的乙二酰氨基酯封端的硅氧烷按反应方案 B¹的制备还在美国专利公开 2007/0149745 (Leir 等人)和美国专利 7,501,184 (Leir 等人)中有述。

[0094] 适于制备式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的第二类二胺材料为含氟碳的二胺。多种多样的含氟碳的二胺均适用,其可由通式 HR⁸N-B-R^F-B-NR⁸H 描述,其中,B 和 R⁸同前面所述,R^F包含含氟碳的基团。在一些实施例中,基团 R^F为 -(CF₂CF₂)_a- 类型的氟代亚烷基基团,其中下标 a 为约 2-10 的整数、在一些实施例中为 3-6 或甚至 3-4 的整数。在其他实施例中,基团 R^F可含杂原子如氧并因此为氟代氧亚烷基或氟碳聚醚。

[0095] 合适的氟代亚烷基二胺的实例包括其中 B 为亚烷基或杂亚烷基基团、a 为 3-6 的整数的那些,例如 H₂N-(CH₂)₂-(CF₂CF₂)₃-(CH₂)₂-NH₂。

[0096] 合适的氟碳聚醚二胺的实例包括其中基团 R^F含式 -(C_xF_{2x}O)_y- 的链段的那些,其中 x 为 1-10 的整数、y 为等于至少 2 的整数。整数 x 常在 1-8 范围内、1-6 范围内、1-4 范围内、2-4 范围内、等于 3 或等于 4。整数 y 常为至少 3、至少 4、至少 8、至少 12、至少 16、至少 20、至少 30、至少 40 或至少 50。在一些特定的全氟聚醚基团中,x 等于 3,全氟聚醚基团含六氟环氧丙烷链段。也就是说,R^F常包含式 -(C₃F₆O)_y- 的链段且该链段中每个 -C₃F₆O- 可

以是直链的或支链的。

[0097] 一些示例性的 R^F 基团具有式

[0098] $-R^9-O[CF(CF_3)CF_2O]_wCF(CF_3)-$

[0099] 其中 R^9 为具有 1-20 个碳原子、1-10 个碳原子、1-8 个碳原子、1-6 个碳原子、1-5 个碳原子或 1-4 个碳原子的全氟亚烷基基团。下标 w 为 1-35 范围内、1-30 范围内、1-20 范围内、1-10 范围内或 1-5 范围内的整数。

[0100] 其他示例性的 R^F 基团具有式

[0101] $-CF(CF_3)[OCF_2CF(CF_3)]_bOCF_2-R^9-CF_2O[CF(CF_3)CF_2O]_dCF(CF_3)-$

[0102] 其中 R^9 同上面所定义，下标 b 和 d 均为整数，其和在 0-35 范围内、1-35 范围内、2-35 范围内、0-30 范围内、1-30 范围内、2-30 范围内、0-20 范围内、1-20 范围内、2-20 范围内、0-10 范围内、1-20 范围内或 2-10 范围内。

[0103] 再其他的示例性 R^F 基团具有式

[0104] $-CF_2O-[CF_2O]_f-[CF_2CF_2O]_g-[CF(CF_3)CF_2O]_h-CF_2-$

[0105] 其中变量 f 、 g 和 h 为整数，其和在 0-35 范围内、1-35 范围内、2-35 范围内、3-35 范围内、3-30 范围内、3-20 范围内、3-15 范围内或 3-10 范围内。

[0106] 还其他的示例性 R^F 基团具有下式之一

[0107] $-CF_2O-(CF_2CF_2O)_k-CF_2-$ 、

[0108] $-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_k-CF_2CF_2-$ 或

[0109] $-CF_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2CF_2O)_k-CF_2CF_2CF_2-$ 、

[0110] 其中 k 为 0-35 范围内、1-30 范围内、1-30 范围内、1-20 范围内、1-15 范围内或 1-10 范围内的变量。

[0111] 在一些实施例中，在含氟碳的二胺的通式 $HR^8N-B-R^F-B-NR^8H$ 中，连接基团 B 为具有 220 个碳原子的亚烷基基团或为具有 2-20 个碳原子和 1-4 个杂原子（通常是氧）的杂亚烷基基团。更通常，亚烷基 B 基团含 2-4、2-6 或 2-10 个碳原子，杂亚烷基 B 基团含 2-4、2-6 或 2-10 个碳原子和 1、2 或 3 个氧原子。

[0112] 在一些实施例中，含氟碳的二胺的式包括 $HR^8N-B^1-R^8N(CO)-B^2-R^F-B^2-(CO)NR^8-B^1-NR^8H$ ，其中 R^F 、 R^8 同前面的定义， (CO) 为羰基基团，每个 B^1 独立地为亚烷基或杂亚烷基，每个 B^2 独立地为单键、亚烷基或杂亚烷基。

[0113] 一些含氟碳的二胺可用例如美国专利 3,250,807 (Fritz 等人) 中所述的方法制备，在其中，氟化胺可通过形成式 $X-R^F-X$ 的化合物制备。在该式中，基团 X 指含羰基的基团如烷氧基羰基或卤代羰基。例如，可以在双(2-甲氧基乙基)醚(即二甘醇二甲醚)中使用催化量的氟化钾，使起始氟化二酸如全氟琥珀酰氟与六氟环氧丙烷反应。然后可使该化合物 $X-R^F-X$ 与式 $R^8HN-B^1-NHR^8$ 的二胺反应制备具有通式 $HR^8N-B^1-R^8N(CO)-B^2-R^F-B^2-(CO)NR^8-B^1-NR^8H$ 的氟化胺，其中 B^2 为单键。

[0114] 合成含氟碳的二胺的其他合成路线也是可能的。例如，要制备式 $R^F-(CH_2OC_3H_6NH_2)_2$ 的化合物，可以将式 $R^F-(COF)_2$ 的化合物还原为 $R^F-(CH_2OH)_2$ 。然后可以向式 $R^F-(CH_2OH)_2$ 的化合物中加入丙烯腈，得到式 $R^F-(CH_2OC_2H_4CN)_2$ 的化合物。 $R^F-(CH_2OC_2H_4CN)_2$ 然后可用氢在氨和铂催化剂的存在下还原形成式 $R^F-(CH_2OC_3H_6NH_2)_2$ 的化合物。

[0115] 要制备式 $R^F-(CH_2OC_2H_4NH_2)_2$ 的化合物，可以将式 $R^F-(COF)_2$ 的化合物还原为

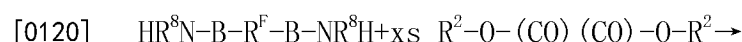
$R^F-(CH_2OH)_2$ 。然后可使化合物 $R^F-(CH_2OH)_2$ 与碳酸乙二酯反应形成式 $R^F-(CH_2OC_2H_4OH)_2$ 的化合物。然后可使该化合物与甲磺酰氯反应形成式 $R^F-(CH_2OC_2H_4OSO_2CH_3)_2$ 的化合物。然后可使化合物 $R^F-(CH_2OC_2H_4OSO_2CH_3)_2$ 与液氨反应形成 $R^F-(CH_2OC_2H_4NH_2)_2$ 。

[0116] 要制备式 $R^F-(C_2H_4NH_2)_2$ 的化合物,可使式 $R^F-(COF)_2$ 的化合物与碘化锂反应。产物可再与液氨反应形成 $R^F-C_2H_4NH_2$ 。

[0117] 要制备式 $R^F-(CH_2NH_2)_2$ 的化合物,可使式 $R^F-(COF)_2$ 的化合物与氨反应形成 $R^F-(CONH_2)_2$ 然后用 BH_3 还原为 $R^F-(CH_2NH_2)_2$ 。美国专利 3,810,874 (Mitsch 等人)的实例 XIV 中描述了一种替代的合成方法。

[0118] 所述含氟碳的二胺可直接使用,或者可使其按一般反应方案 B 或下面的更具体的反应方案 B² 与草酸酯反应生成乙二酰氨基酯封端的化合物。

[0119] 反应方案 B²



[0122] 其中 B、R⁸、R²和 R^F同前面的定义。

[0123] 适于制备式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的第三类二胺材料为通式 $HR^3N-Z-NHR^3$ 的基于烃的二胺,其中 R³和 Z 同前面的定义。虽然可能可取的是在式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物中引入通式 $HR^3N-Z-NHR^3$ 的基于烃的二胺,但这些材料的使用是任选的。该类包括亚烷基、亚芳基和杂亚烷基二胺。尤其适合的是亚烷基二胺和聚氧亚烷基二胺。

[0124] 在一些实施例中,通式 $HR^3N-Z-NHR^3$ 的基于烃的二胺为亚烷基二胺。合适的亚烷基二胺为含 2-12 个碳原子、更通常 2-10、2-6 或甚至 2-4 个碳原子的那些。合适的二胺的实例包括但不限于乙二胺、丙二胺、丁二胺、己二胺等。

[0125] 在一些实施例中,多胺为聚氧亚烷基二胺。这样的二胺有时也被称为聚醚二胺。聚氧亚烷基二胺可以是例如聚氧亚乙基二胺、聚氧亚丙基二胺、聚氧四亚甲基二胺或它们的混合物。许多聚氧亚烷基二胺可商购获得。例如,聚氧亚烷基二胺可以商品名如 D-230、D-400、D-2000、D-4000、DU-700、ED-600、ED-900、ED-2003、EDR-148、XTJ-542、XTJ-548 和 XTJ-559 获得(可从 Huntsman Chemical;Houston, TX 以族系商品名 JEFFAMINE 获得)。

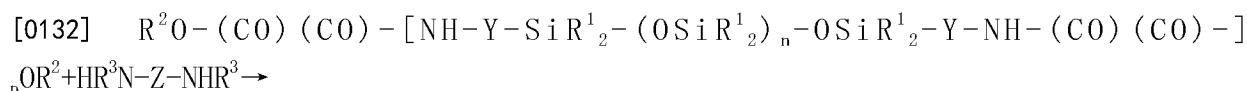
[0126] 所述基于烃的二胺可直接使用,或者可使其按反应方案 B 与草酸酯反应生成乙二酰氨基酯封端的化合物。通常,如果使用,基于烃的二胺被用作二胺,但在一些实施例中,乙二酰氨基酯封端的化合物已如下面的反应方案 B³ 中所示形成:

[0127] 反应方案 B³



[0130] 其中, R²同前面的定义。在一些实施例中, $HR^3N-Z-NHR^3$ 类型的基于烃的二胺可用作式 II 的乙二酰氨基酯封端硅氧烷的扩链剂。该扩链反应的结果是式 V 的含硅氧烷的乙二酰氨基酯封端的化合物,如下面的反应方案 C 所示:

[0131] 反应方案 C



[0133] $R^2O-(CO)(CO)-\{ \{ [NH-Y-SiR^1_2-(OSiR^1_2)_n-OSiR^1_2-Y-NH-(CO)(CO)-]_p [R^3N-Z-NR^3(CO)(CO)-]_q \} \}_r OR^2$

[0134] 式 V

[0135] 其中, R^1 、 R^3 、 R^2 、 Y 、 Z 、 n 、 p 、 q 和 r 同前面的定义。然后可让式 V 的含硅氧烷的乙二酰氨基酯封端的化合物再与含氟碳的二胺反应,生成式 Ia 的含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物。无论使用了一种还是多种这样的扩链剂,所用的这样的试剂的量由所形成的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的所需性质以及自这些化合物形成的聚合物的所需性质确定。例如,相对于自未引入扩链剂的可湿固化的硅氧烷化合物形成的聚合物,当向可湿固化的硅氧烷化合物中引入具有 1-5 个碳原子的短链亚烷基二胺扩链剂时,可增加自这样的化合物形成的聚合物的刚性。

[0136] 在替代的实施例中, $HR^3N-Z-NHR^3$ 类型的基于烃的二胺可用作通式 $R^2O-(CO)(CO)-R^8N-B-R^F-B-NR^8-(CO)(CO)-O-R^2$ 的乙二酰氨基酯封端的含氟碳的乙二酰氨基酯的扩链剂,其中 B 、 R^8 、 R^2 和 R^F 同前面的定义。该扩链反应的结果是式 VI 的含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物,如下面的反应方案 D 所示:

[0137] 反应方案 D

[0138] $R^2O-(CO)(CO)-R^8N-B-R^F-B-NR^8-(CO)(CO)-O-R^2 + HR^3N-Z-NHR^3 \rightarrow$

[0139] $R^2O-(CO)(CO)-\{ \{ [R^8N-B-R^F-B-NR^8-(CO)(CO)-]_s [R^3N-Z-NR^3(CO)(CO)-]_q \} \}_r OR^2$

[0140] 式 VI

[0141] 其中, R^3 、 R^2 、 R^8 、 R^F 、 B 、 Z 、 s 、 q 和 r 同前面的定义。然后可让式 VI 的含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物再与硅氧烷二胺反应,生成式 Ia 的含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物。

[0142] 也可用其他路线来形成式 Ia 的含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物作为上述合成砌块法的替代方案。例如可将硅氧烷二胺、含氟碳的二胺和任选的基于烃的二胺与摩尔过量的草酸酯混合在一起通过一锅合成法生成式 Ia 的含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物。

[0143] 不管用何种方法形成,均可使式 Ia 的含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物与至少 2 当量的含可湿固化基团的胺反应生成式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物。

[0144] 含可湿固化基团的胺的一般结构由下式 VII 描述:

[0145] $HR^7N-G-SiR^4R^5R^6$

[0146] 式 VII

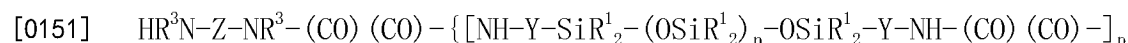
[0147] 其中,基团 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 G 同前面的定义。在一些实施例中, R^7 为氢或具有 1-6 个碳原子的烷基或芳基基团; G 为具有 1-10 个碳原子、1-5 个碳原子或 1-3 个碳原子的亚烷基基团,或具有 1-10 个碳原子和氮杂原子的杂亚烷基;可湿固化的烷氧基硅烷基团 $-SiR^3R^4R^5$ 包括 $-Si(OMe)_3$ 、 $-Si(OEt)_3$ 、 $-Si(OPr)_3$ 、 $-Si(OMe)_2Me$ 、 $-Si(OEt)_2Me$ 、 $-Si(OMe)_2Et$ 、 $-Si(OEt)_2Et$ 、 $-Si(OPr)_2Me$ 等,其中 Me= 甲基、Et= 乙基、Pr= 丙基。合适的含可湿固化基团的胺的实例包括可从 Momentive Performance Materials, Albany NY 商购获得的 SILQUEST 化合物家族的成员,例如:可以 SILQUEST A-1100 商购获得的 $H_2N(CH_2)_3Si(OEt)_3$; 可以 SILQUEST A-1110 商购获得的 $H_2N(CH_2)_3Si(OMe)_3$; 可以 SILQUEST A-LINK 15 商购获得的 $H(Et)NCH_2CH(Me)$

$\text{CH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$; 可以 SILQUEST A-2120 商购获得的 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_2\text{Me}$; 和可以 SILQUEST Y-9669 商购获得的 $\text{H}(\text{Ph})\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (其中 Ph= 苯基)。

[0148] 式 Ia 的化合物与 2 当量含可湿固化基团的胺的缩合反应通常在室温下进行, 但所述反应可以在高温下例如在至高约 250°C 的温度下进行。更通常, 所述反应可以在室温下或在至高约 100°C 的温度下进行。一些实施例中使用反应温度的组合, 例如, 反应温度可以升高一段时间并在室温下一段时间。所述缩合反应常常在不到 1 小时、不到 2 小时、不到 4 小时、不到 8 小时或不到 12 小时完成。

[0149] 也可使用替代的合成路线来制备式 I 的可湿固化的化合物, 其中使含硅氧烷并含氟碳的胺官能化合物与含可湿固化基团的乙二酰胺官能化合物反应。

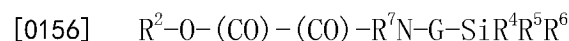
[0150] 所述含硅氧烷并含氟碳的胺官能化合物可由下面的通式 Ib 描述, 其为链段化合物, 其中由下标 p、q 和 s 描述的链段可以任何顺序排列:



[0153] 式 Ib

[0154] 其中, R^1 、 R^3 、 R^8 、Y、A、Z、n、p、s、q 和 r 同前面的定义。式 Ib 的化合物可自式 Ia 的化合物通过与 2 当量前面描述为扩链剂的 $\text{HR}^3\text{N}-\text{Z}-\text{NR}^3\text{H}$ 类型的二胺反应制备。但当二胺以高于化学计量过量存在并保持二胺总是过量存在的反应条件时, 所述二胺可充当链终止剂而不是扩链剂。实现此反应的一种技术是向高于化学计量过量的二胺的快速搅拌的溶液或纯混合物中加入式 Ia 的乙二酰胺。通常使用低分子量二胺, 在反应完成后, 其可使得过量的二胺轻松地除去。在一些实施例中, 所述二胺含为短链烷基基团如亚乙基、亚丙基或亚丁基的 Z 基团且每个 R^3 为氢。

[0155] 可使式 Ib 的胺封端乙二酰胺与含可湿固化基团的乙二酰胺官能化合物反应。所述含可湿固化基团的乙二酰胺官能化合物可由下式 VIII 一般性地表示:



[0157] 式 VIII

[0158] 其中, 基团 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 和 G 同前面的定义, $-(\text{CO})-$ 表示羰基基团 $\text{C}=\text{O}$ 。这样的化合物可通过使式 VII 的化合物与式 IV 的草酸酯反应制备。

[0159] 式 Ib 的含硅氧烷并含氟碳的胺官能化合物与式 VII 的具有可湿固化基团的乙二酰胺官能化合物的反应, 给出式 I 的可湿固化的硅氧烷。

[0160] 形成式 I 的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的反应可在存在或不存在溶剂的情况下进行。合适的溶剂通常不与反应的任何反应物或产物反应。此外, 合适的溶剂通常能在整个聚合过程中使所有反应物和所有产物保持在溶液中。示例性的溶剂包括但不限于甲苯、四氢呋喃、二氯甲烷、脂族烃(例如烷烃如己烷)、酯(例如乙酸乙酯)或它们的混合物。

[0161] 在反应完成时, 所存在的任何溶剂可从所得可湿固化的硅氧烷中汽提出。常常优选可在与用来移除醇副产物相同的条件下移除的溶剂。汽提法常常在至少 100°C 、至少 125°C 或至少 150°C 的温度下进行。汽提法通常在低于 300°C 、低于 250°C 或低于 225°C 的温度下进行。

[0162] 在不存在溶剂的情况下进行形成式 I 化合物的反应可能是理想的, 因为在反应结束时仅需要移除挥发性副产物 R^2OH 。

[0163] 为制备式 I 的化合物,可使用任何合适的反应器或工艺。所述反应可用间歇工艺、半间歇工艺或连续工艺进行。通常,式 I 的化合物以间歇工艺制备。所述间歇工艺可实际上在配备了能搅拌流体的搅动装置的任何反应容器中进行。所述反应容器可以是玻璃、玻璃衬里的金属或金属,通常所述容器为玻璃。合适的搅动装置包括机械搅拌器、磁力搅拌器、振动台、转架、滚筒、Brabender 混合器等。合适的反应容器的实例包括搅拌的烧瓶、摇动的烧瓶或瓶、旋转的烧瓶或瓶等。示例性的半间歇工艺可在连续搅拌管、罐或流化床中进行。示例性的连续工艺可在单螺杆或双螺杆挤出机例如刮面反向旋转或同向旋转双螺杆挤出机中进行。

[0164] 如前面所提到的,由于所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的湿气反应性,故在一些实施例中可能可取的是制备呈反应混合物的所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物,并继续固化所述可湿固化的硅氧烷而不分离所述硅氧烷化合物。

[0165] 式 I 所描述的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可用来提供聚合物材料。通常使用所述化合物的可湿固化的端基来将所述化合物结合成聚合物。

[0166] 使用本发明的含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物可制备多种不同的聚合物。通常,即使交联,所形成的聚合物也是弹性体性质的。可让所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物自缩合(即所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物是存在的唯一的湿气反应性化合物)或者可能存在另外的可湿固化基团或硅醇反应性基团。

[0167] 上面的反应方案 A 中示出了所述可湿固化的硅氧烷化合物的湿气固化反应。在此方案中,可湿固化的端基与水反应生成 Si-OH 基团。这些 Si-OH 基团与其他 Si-OH 基团缩合生成 Si-O-Si 键。由于该反应产生的水和消耗的一样多,故仅需要非常小量的水来产生该固化。环境湿度(即空气中存在的湿气的量)常常就足以实现此固化反应。在一些实施例中,可能可取的是利用环境湿度来固化本发明的可湿固化的化合物并生成基于硅氧烷的聚合物。在其他实施例中,可能可取的是加入测定量的水来固化本发明的可湿固化的化合物并生成聚合物。

[0168] 所述聚合物可生成为自支撑膜或为基底上的层或涂层。用来产生聚合物的方法随所形成的聚合物的性质和所需用途而异。

[0169] 通常,所述聚合物通过制备含所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的反应性混合物、将所述反应性混合物涂布到基底上并让所述混合物湿气固化形成聚合物来制备。所述反应性混合物可包含所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物,或者其可含反应时将形成所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的前体分子。当所述反应性混合物包含所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物时,其还可包含多种添加剂。所述添加剂可包括反应性添加剂或非反应性添加剂,此意义上的反应性指添加剂含可湿固化的基团或硅醇反应性基团。反应性添加剂的实例包括例如固化剂和催化剂(例如水和下面描述的催化剂)、交联剂等。非反应性添加剂的实例包括例如溶剂或多种改性剂如增粘剂、增塑剂、填料或增强剂等。

[0170] 当反应性混合物含反应时将形成所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的分子时,反应性混合物可包含多种乙二酰氨基酯封端的化合物、多种如式 VII 所述的含可湿固化基团的胺官能分子(包括二胺和胺)。此外可以包括其他胺官能分子,例如可用作链终止剂的单胺和可用作支化剂的三胺或其他高于二元的胺。与上面所述含预先形成的含硅

氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的反应性混合物同样,这些反应性混合物也可含多种添加剂。所述添加剂可以在形成反应性混合物时加到反应性混合物中,或者所述添加剂可以在后来加入,从而为可湿固化的硅氧烷化合物在反应性混合物中的形成留出时间。特别地,如果加了反应性添加剂(此意义上的反应性指添加剂含可湿固化的基团或硅醇反应性基团),则可能可取的是不立即将其加到反应性混合物中,以便湿气固化反应不与形成所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的反应相竞争。

[0171] 如上所述,用来制备湿固化的聚合物的反应性混合物可含多种反应性添加剂。这些反应性添加剂包括水、固化催化剂、交联剂和其他硅醇反应性或可湿固化的化合物。如上面所讨论的,可以向反应性混合物中加入测定量的水来实现湿气固化反应,但通常环境湿气就足以获得所需的固化而无需加入额外的水。

[0172] 加入湿固化催化剂来促进湿固化反应可能是可取的。合适的催化剂的实例包括酸、酸酐、叔胺和有机金属化合物。酸的实例包括例如有机酸三氯乙酸。酸酐的实例包括例如三氯乙酸酐。有机金属化合物的实例包括例如基于铝、基于铋、基于锡、基于钒、基于锌或基于锆的催化剂。基于锡的催化剂特别有用。最可取的是二丁基锡化合物如二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二乙酰丙酮二丁基锡、二硫醇二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二马来酸二丁基锡、丙酮基丙酮二丁基锡和二丁基氧化锡。特别地,可从 Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, PA 商购获得的二月桂酸二丁基锡催化剂 DABCO T-12 特别合适。所述催化剂通常以至少 1,000ppm 或更高的水平引入。

[0173] 向反应性混合物中加入交联剂或其他硅醇反应性或可湿固化的化合物可能是可取的。合适的交联剂的实例包括例如具有多个硅醇反应性基团的化合物如四烷氧基硅烷。可商购获得的四烷氧基硅烷的一个实例为四乙氧基硅烷(TEOS)。其他硅醇反应性或可湿固化的化合物的实例包括例如含硅醇、烷氧基硅烷或羟基表面基团的颗粒如纳米颗粒。这些颗粒包括二氧化硅颗粒以及已被包覆以二氧化硅、硅醇或烷氧基硅烷的颗粒和具有例如 Al-OH 表面基团的颗粒。通常,如果使用,交联剂或其他硅醇反应性或可湿固化的化合物以相当低的浓度如 1-5 重量 % 使用。此外,所述可湿固化的基团可与例如 Si-OH、Al-OH 或其他金属氧化物或氢氧化物表面基团共反应,而在表面和所形成的湿固化的聚合物之间形成强有力的键合。除上述二氧化硅颗粒外,合适的表面的实例还包括玻璃、石英、云母、滑石的表面和无机氧化物表面如铝、铜或铁氧化物。

[0174] 反应性混合物中除存在反应性化合物外,还可存在多种非反应性添加剂。非反应性添加剂的实例包括例如溶剂或多种改性剂如增粘剂、增塑剂、填料或增强剂、着色剂和性能添加剂如抗静电剂。本文中用到的术语溶剂指反应性混合物中存在但不与反应性成分反应且在最终的固化的聚合物中通常不存在或不有意存在的过渡液体介质。可存在溶剂以帮助反应性和 / 或非反应性组分的混合、帮助反应热的耗散、方便反应性混合物的加工(例如以提供可涂布的粘度)或这些原因的组合。适合的溶剂的实例包括:醚如二乙醚、四氢呋喃和叔丁基甲基醚;酮如丙酮和甲基乙基酮;烃如己烷、庚烷、苯和甲苯;酯如乙酸乙酯;和卤代烃如二氯甲烷和四氯化碳;及它们的混合物。

[0175] 在一些实施例中,所形成的聚合物为自支撑膜。这样的自支撑膜可通过制备反应性混合物并将所述反应性混合物涂布或流延到防粘基底上制备。多种防粘基底均适合,包括例如隔离衬片和具有防粘表面的基底。具有防粘表面的基底的实例包括例如自低表面能

聚合物如聚四氟乙烯 (TEFLON) 或聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯制得的托盘或其上有低表面能涂层的托盘。所述反应混合物可以是 100% 固体或者其可以是溶液。通常, 如果使用溶剂, 则涂层或流延层的制备可包括干燥步骤, 所述干燥步骤可利用升温 (例如通过使用干燥烘箱) 或减压 (例如通过使用真空烘箱或高压釜) 或它们的组合。在一些实施例中, 反应混合物包含可湿固化的硅氧烷化合物和催化剂。所述催化剂可包含有机金属催化剂如二月桂酸二丁基锡。虽然可加入水来加速固化反应, 但在许多实施例中使用环境水来固化所述可湿固化的硅氧烷化合物。取决于环境大气含湿量, 可以让固化在较长时间例如数天内或较短时间例如数小时内进行。为确保一致的固化, 使用受控并可复制的环境条件, 例如恒温且湿度受控的室或舱, 可能是可取的。

[0176] 在其他实施例中, 反应混合物被流延或涂布到基底上并让其在基底上固化。此方法常被描述为“流延固化”法。多种基底可被涂布以所述反应混合物, 包括柔性基底 (例如膜) 和非柔性基底 (例如玻璃或金属板、制品的表面等)。在一些实施例中, 出于多种原因, 流延固化法可能是可取的。在一些情况下, 可能可取的是形成非常薄的湿固化的聚合物层而将这样的薄涂层制备为自支撑膜可能不实用或甚至不可能。此外, 在基底上的流延固化可使涂层优异地锚固于基底而无需在所述涂层和基底表面之间插入任何额外的层如粘合剂层。因为湿气固化反应通常可在室温下进行而无需热或辐射的额外输入, 故可能可以流延固化涂层到热敏或易碎基底上而不导致基底的损坏。

[0177] 通过式 I 的可湿固化的化合物的湿固化形成的聚合物可用来形成多种不同的制品。在一些实施例中, 湿固化的聚合物为基底或膜上的涂层或层, 并提供低表面能层。利用固化的硅氧烷聚合物的低表面能层的制品的实例包括防粘基底如隔离衬片和低粘合性背胶 (LAB)。

[0178] 隔离衬片可通过在基底如膜或纸上涂布和固化含本发明的湿固化的化合物的混合物用本发明的湿固化的聚合物制备。隔离衬片为含至少一个防粘表面的制品。防粘表面定义为缺乏粘合性而能从基底特别是涂布了粘合剂的基底轻松脱离的那些。当施加于涂布了粘合剂的表面时, 隔离衬片将仅稍微粘附而易于移除。已知广泛的隔离衬片, 其许多是多层制品, 具有载体层 (其可为例如纸、聚合物膜等) 和载体层上的防粘涂层。通常, 隔离衬片被用在结构中, 以为涂布了粘合剂的表面提供临时保护, 从而防止粘合剂表面的过早粘合和 / 或污染。

[0179] 在一些实施例中, 隔离衬片可任选地是结构化的, 隔离衬片上的结构可用来在粘合剂上创造相反的结构, 从而产生结构化的粘合剂。例如, 对于粘合剂中的每一个凹槽, 隔离衬片具有相应的脊。所述脊从衬里基准平面突起, 基准平面由每个脊基部处的衬里表面限定。每个脊的尺寸与粘合剂中每个凹槽的所需尺寸相对应。例如, 基准平面处的凹槽宽度与衬里基准平面处的脊宽度相对应。在包含从基准平面或从粘合剂结构化表面上的真实壁的突起的实施例中, 隔离衬片将包含相应的凹陷。隔离衬片上的结构可以众多已知方式创造, 包括压印衬里以形成结构化表面或在表面上印刷结构。

[0180] 除用作隔离衬片外, 本发明的可湿固化的化合物还可用来制备用于涂布了粘合剂的制品 (如胶带) 的防粘层。胶带通常含在一侧上涂布了粘合剂而在相反侧上涂布了防粘涂层的背衬。因此, 当胶带被卷起时, 粘合剂将接触防粘涂层, 从而允许胶带在使用时又被展开。胶带上的防粘涂层有时被称为“低粘合性背胶”或“LAB”。本发明的湿固化的聚合物可

用作 LAB。

[0181] 要制备胶带,可将包含本发明的可湿固化的化合物的混合物涂布到胶带背衬上并固化形成 LAB 涂层。然后可在与 LAB 涂层相反的胶带背衬侧上涂布粘合剂涂层。该涂层的施加可用溶剂(在溶剂或水中)或不用溶剂(例如热熔涂布)。这样的技术常用于胶带的制备中。

[0182] 所述粘合剂可以是任何合适的粘合剂,但通常为压敏粘合剂。合适的压敏粘合剂的实例包括例如:基于丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的压敏粘合剂;基于天然橡胶的压敏粘合剂;基于合成橡胶的压敏粘合剂;基于烯烃的压敏粘合剂;基于嵌段共聚物的压敏粘合剂,如基于苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物;基于乙烯基醚的压敏粘合剂;和基于聚氨酯或聚脲的压敏粘合剂。在一些实施例中也可使用这些压敏粘合剂的混合物。通常,粘合剂基于胶带的所需用途以及其他因素如成本、易操作性和粘合剂与 LAB 涂层的脱离性能来选择。

[0183] 可含湿固化的聚合物的层的制品的另一实例包括具有尖锐边缘的切削器械。低表面能涂层将防止待切削的材料粘到切削器械上。具有尖锐边缘的切削器械的实例包括剪刀、剪、刀、刀片、锯等。所述涂层可通过制备含硅氧烷并含氟碳的湿固化的聚合物的自支撑膜并粘附所述膜于刀片,或通过向刀片上涂布并固化含式 I 的湿固化的化合物和其他任选组分的反应混合物并让所述聚合物原地固化(流延固化法)而附加到切削器械。在一些实施例中,流延固化法可特别适合生成非常薄的涂层并促进含硅氧烷并含氟碳的固化的聚合物层在刀片上的锚固。

[0184] 所述含硅氧烷并含氟碳的湿固化的聚合物可用来制备基于硅氧烷的粘合剂,如热活化粘合剂或压敏粘合剂,做法是向所述含硅氧烷并含氟碳的湿固化的聚合物中加入一种或多种增粘树脂如有机硅增粘树脂。合适的有机硅增粘树脂包括 MQ 增粘树脂。MQ 增粘树脂和所述含硅氧烷并含氟碳的湿固化的聚合物通常以 MQ 增粘树脂和有机硅聚合物的共混物的形式存在。通常,所述硅氧烷聚合物以约 30 重量%至约 90 重量%、30 重量%至 85 重量%、30 重量%至 70 重量%或甚至 45 重量%至 55 重量%的量存在于基于硅氧烷的压敏粘合剂组合物中。MQ 增粘树脂,如果存在,通常以至少 10 重量%的量存在。在一些实施例中,MQ 增粘树脂以约 15 重量%至约 70 重量%、约 30 重量%至约 70 重量%或约 40 重量%至约 60 重量%或甚至 45 重量%至 55 重量%的量存在于基于硅氧烷的压敏粘合剂组合物中。

[0185] 可用的 MQ 增粘树脂包括例如 MQ 有机硅树脂、MQD 有机硅树脂和 MQT 有机硅树脂,其也可被称为共聚有机硅树脂且其数均分子量通常为约 100 至约 50,000 或约 500 至约 20,000 并通常具有甲基取代基。MQ 有机硅树脂包括非官能和官能树脂,官能树脂具有一个或多个官能团,所述官能团包括例如硅键合的氢、硅键合的烯基和硅醇。

[0186] MQ 有机硅树脂为具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(M 单元)和 $SiO_{4/2}$ 单元(Q 单元)的共聚有机硅树脂。这样的树脂在例如 Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 15, John Wiley & Sons, New York, (1989), pp. 265-270 及美国专利 2,676,182、3,627,851、3,772,247 和 5,248,739 中有述。具有官能团的 MQ 有机硅树脂在美国专利 4,774,310 (其描述了氢化甲硅烷基基团)、美国专利 5,262,558 (其描述了乙烯基和三氟丙基基团)和美国专利 4,707,531 (其描述了氢化甲硅烷基和乙烯基基团)中有述。上述树脂通常在溶剂中制备。干燥和无溶剂的 MQ 有机硅树脂如美国专利 5,319,040、5,302,685 和 4,935,484 中所述制备。

[0187] MQD 有机硅树脂是具有 $R'_3SiO_{1/2}$ 单元(M 单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q 单元)和 $R'_2SiO_{2/2}$ 单元(D 单元)的三元共聚物,如(例如)美国专利 5,110,890 和日本 Kokai HEI 2-36234 中所述。

[0188] MQT 有机硅树脂是具有 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(M 单元)、 $SiO_{4/2}$ 单元(Q 单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(T 单元)的三元共聚物(MQT 树脂)。

[0189] 可商购获得的 MQ 树脂包括:可得自 General Electric Co.,Silicone Resins Division(Waterford,N.Y.)的在甲苯中的 SR-545MQ 树脂;可得自 PCR,Inc.(Gainesville,Fla.)的 MQOH 树脂,其为在甲苯中的 MQ 有机硅树脂。这样的树脂通常在有机溶剂中供应。MQ 有机硅树脂的这些有机溶液可直接使用,或者可通过本领域已知的任何数量的技术干燥,例如喷雾干燥、烘箱干燥和蒸汽分离,以提供 100% 不挥发物含量的 MQ 有机硅树脂。MQ 有机硅树脂还可包括两种或更多种有机硅树脂的共混物。一些 MQ 有机硅树脂可以干粉形式商购获得,例如以 WACKER-BELSIL TMS-803 从 Wacker Chemie 获得。

[0190] 基于硅氧烷的压敏粘合剂组合物可通过多种方法制备。通常,所述组合物通过在形成含硅氧烷并含氟碳的湿固化的聚合物之前加入 MQ 有机硅树脂制备。在一些实施例中,制备了包含如上所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物的可湿固化组合物。向该可固化组合物中加入 MQ 有机硅树脂,然后涂布并固化该混合物。所述含硅氧烷并含氟碳的湿固化化合物和所述 MQ 有机硅树脂可用多种混合技术混合,包括基于溶剂的和无溶剂的方法。通常,所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物和所述 MQ 有机硅树脂以无溶剂的方法混合。在一些实施例中,所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物和所述 MQ 有机硅树脂用熔体共混装置混合。

[0191] 混合后,可将所述含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物与所述 MQ 有机硅树脂的混合物涂布在基底上。合适的涂布技术包括技术如模具涂布、刮涂、辊涂、凹版印刷涂布、棒涂、帘式涂布、气刀涂布和印刷技术如丝网印刷或喷墨印刷。基底可以是隔离衬片、刚性表面、胶带背衬、膜或片材。胶带背衬可包括单层或多层结构。可用的背衬包括例如金属箔、聚合物膜(包括多孔膜)、纸、聚合物泡沫、非织造背衬、布背衬等。潜在可用的聚合物背衬材料的代表性实例包括聚烯烃,例如聚乙烯(包括高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线型低密度聚乙烯和线型超低密度聚乙烯)、聚丙烯和聚丁烯;乙烯基共聚物,例如聚氯乙烯(增塑和未增塑的)和聚醋酸乙烯酯;烯烃共聚物,例如乙烯/甲基丙烯酸酯共聚物、乙烯/醋酸乙烯酯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物和乙烯/丙烯共聚物;丙烯酸类聚合物和共聚物;及它们的组合。

[0192] 实例

[0193] 这些实例仅为示意的目的给出而非意在限制附随的权利要求书的范围。除非另外指明,否则实例及说明书的其余部分中的所有份数、百分数、比率等均以重量计。除非另有说明,否则所用溶剂和其他试剂得自 Sigma-Aldrich Chemical Company;Milwaukee,Wisconsin。

[0194] 缩写表

[0195]

缩写或商品名	说明
PDMS 二胺	聚二甲基硅氧烷二胺，数均分子量为约 5,000g/摩尔（5K），按美国专利 5,214,119 制得。
MCA-1	可湿固化的胺-2，可从 Momentive Performance Materials, Albany NY 以 SILQUEST A-1110 商购获得，具有式： $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
EDA	乙二胺
HFPO-DME	聚(六氟环氧丙烷)的二甲酯， MeO(CO)-HFPO-(CO)OMe，分子量大约为 1,714，按美国专利 6,923,921（Flynn 等）中所述制备。

[0196] 测试方法

[0197] 接触角测量：

[0198] 用 VCA-2500XE 视频接触角设备测量与水的接触角。给出的值为在至少三个滴的左侧和右侧上的测量平均值。对于静态接触角的测量而言，滴体积为 5 微升；对于前进和后退接触角的测量而言，滴体积为 1-3 微升。

[0199] 制备实例：

[0200] 制备实例 A：分子量为 5,000 的乙二酰氨基酯封端硅氧烷的制备：

[0201] 向配备有机械搅拌器、加热套、氮气入口管（带管塞）和出口管的 3 升、两部分树脂烧瓶中加入草酸二乙酯（250 克）。搅拌下缓慢加入 5K PDMS 二胺（2,000.00 克）。用氮气吹扫烧瓶 15 分钟。内容物在真空（133 帕斯卡，1 托）下搅拌并加热至 150℃，持续 4 小时，直至不再能收集到馏出液。将剩余的液体冷却至室温，得到式 II 的乙二酰氨基酯封端硅氧烷化合物。该透明流性液体的气相色谱分析表明，无可检测出的水平的草酸二乙酯留下。用乙醇胺反滴定测得当量重量为 2,550 克 / 当量。

[0202] 制备实例 B：含氟碳的二胺的制备

[0203] $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NH(CO)-HFPO-(CO)NH-CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$

[0204] 在 N_2 气氛下向配备了磁力搅拌子和 N_2 入口的 500mL 圆底烧瓶中加入 HFPO-DME（50 克，0.029 摩尔）和 EDA（69.6 克，1.16 摩尔）。反应混合物在 N_2 气氛下搅拌 12 小时并通过 IR 光谱监测反应进度。在 1792cm^{-1} 处的酯峰消失并在 1719cm^{-1} 处出现 NH-C=O 峰后，将反应混合物倒到分液漏斗上，将下部分收集在烧瓶中并在高真空下干燥 8 小时，得到粘稠的油。

[0205] 制备实例 C：含硅氧烷并含氟碳的乙二酰氨基酯封端的化合物的制备：

[0206] 在玻璃广口瓶中混合制备实例 B 中制得的含氟碳的二胺的样品（5 克，0.0028 摩尔，1 当量）与制备实例 A 中制得的分子量 5,000 的乙二酰氨基酯封端硅氧烷的样品（19.39 克，0.0056 摩尔，2 当量），所得混合物在滚筒上于室温下混合一天。使用旋转蒸发器从反应混合物中蒸除乙醇。加入甲苯（48 克），所得混合物于室温下搅拌 2 小时，产生 50 重量 % 的甲苯溶液。

[0207] 实例：

[0208] 实例 1 与比较例 C1：

[0209] 对于实例 1，制备含硅氧烷并含氟碳的可湿固化化合物，涂布在铝基底上并固化。将来自制备实例 C 的溶液的样品（10 克 50 重量 % 的甲苯溶液，0.00058 摩尔）与 MCA-1（0.233

克, 0.0013 摩尔) 在玻璃广口瓶中混合, 所得混合物在滚筒上混合一天。将所得溶液稀释成 1 重量 % 的甲苯溶液。用丙酮洗涤铝基底并在室温下干燥。将该铝基底浸渍在 1 重量 % 的甲苯溶液中, 于室温下保持 15 分钟, 从溶液中取出铝基底, 用甲苯洗涤并在 140℃ 的烘箱中放置 45 分钟。用上面描述的试验方法进行接触角测量。结果示于表 1 中。对于比较例 C1, 用制备实例 A 中制得的混合物如上所述浸涂铝基底, 并用上面描述的试验方法进行接触角测量。结果示于表 1 中。

[0210] 比较例 C2:

[0211] 对于比较例 C2, 制备含氟碳的可湿固化化合物, 涂布在铝基底上并固化。在 N_2 气氛下向配备了磁力搅拌子和 N_2 入口的圆底烧瓶中装入 HFPO-DME (50 克, 0.029 摩尔) 和 MCA-1 (10.324 克, 0.058 摩尔)。反应混合物在 N_2 气氛下搅拌 12 小时并通过 IR 光谱监测反应进度。在 1792cm^{-1} 处的酯峰消失并在 1719cm^{-1} 处出现 $\text{NH}-\text{C}=\text{O}$ 峰后, 将反应混合物收集在烧瓶中并在高真空下干燥 8 小时。将所得溶液稀释成 1 重量 % 的甲苯溶液。如上所述浸涂铝基底并用上面描述的试验方法进行接触角测量。结果示于表 1 中。

[0212] 表 1

[0213]

实例	水接触角 (°)		
	静态	前进	后退
C1	105	109	85
C2	110	116	97
1	114	120	96