

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08F 14/18 (2006.01)
C07F 7/21 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580009717.1

[43] 公开日 2007年3月28日

[11] 公开号 CN 1938342A

[22] 申请日 2005.3.23

[21] 申请号 200580009717.1

[30] 优先权

[32] 2004.3.29 [33] US [31] 10/812,191

[86] 国际申请 PCT/US2005/009656 2005.3.23

[87] 国际公布 WO2005/097843 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.9.26

[71] 申请人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 C·G·厄尔本 E·M·布赖通

R·塔马基

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 韦欣华 邹雪梅

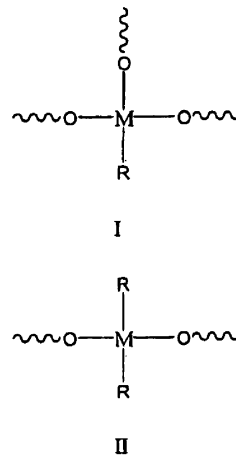
权利要求书 8 页 说明书 27 页

[54] 发明名称

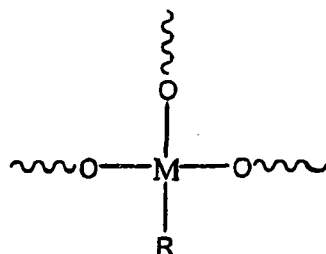
用于光学材料的化合物及其制备方法

[57] 摘要

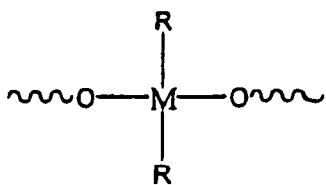
一种多环或者单环的全氟乙烯基化合物，其包含至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元，其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基团。还提供了用于制备所公开化合物的光学膜的方法，包括由所公开的化合物制备的聚合物的光电设备和由所公开的化合物制备的聚合物。



1. 一种多环或者单环全氟乙烯基化合物，包括至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元：



I



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。

2. 权利要求 1 的全氟乙烯基化合物，其中所述脂族基团是烷基、烷氧基、全卤烷基、部分卤代的烷基。

3. 权利要求 1 的全氟乙烯基化合物，其中所述芳族基团是芳基、芳氧基、全卤芳族基团、部分卤代的芳族基团。

4. 权利要求 1 的全氟乙烯基化合物，含有式 III



III

其中 R 在各种情况下独立地为氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；且 n 是 2 至约 1000 的数字。

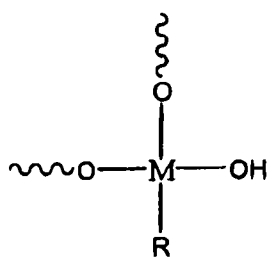
5. 权利要求 1 的全氟乙烯基化合物，含有式 IV



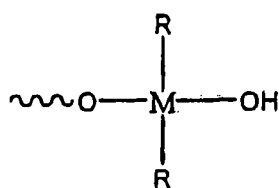
IV

其中 R 在各种情况下独立地为氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；n 是 2 至约 1000 的数字。

6. 权利要求 1 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，还包括选自式 V 和式 VI 的结构单元：



V



VI

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；和 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。

7. 权利要求 1 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，其中所述 M 包括硅和锆的至少一种。

8. 权利要求 1 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，其中所述单环或者多环全氟乙烯基化合物包括硅氧网络。

9. 权利要求 8 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，其中所述硅-氧网络包括低聚倍半硅氧烷。

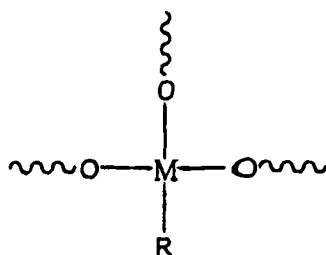
10. 权利要求 9 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，其中所述低聚倍半硅氧烷包括多面体低聚倍半硅氧烷。

11. 权利要求 10 的单环或者多环全氟乙烯基化合物，其中所述多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。

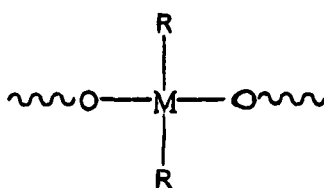
12. 一种形成光学膜的方法，所述方法包括：

(a) 提供单体 A 和单体 B 的共混物，所述单体 A 包括包含至少一种

选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物:



I



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属,

R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团; 所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团,

所述单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物;

(b) 将所述共混物与光引发剂和可光固化的单体 C 相混合, 其中所述可光固化的单体 C 包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯和它们的组合的至少一种, 以获得经混合的共混物;

(c) 部分聚合共混物和经混合的共混物之一;

(d) 将所述经混合的共混物沉积在基材上形成膜;

(e) 将所述膜选择性暴露在辐照下以至少部分聚合单体 C; 和

(f) 固化所述膜。

13. 权利要求 12 的方法, 其中所述 M 包括硅和锗的至少一种。

14. 权利要求 12 的方法, 其中所述多环或者单环全氟乙烯基化合物包括硅-氧网络。

15. 权利要求 14 的方法, 其中所述硅-氧网络包括低聚倍半硅氧烷。

16. 权利要求 15 的方法，其中所述低聚倍半硅氧烷包括多面体低聚倍半硅氧烷。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。

18. 权利要求 12 的方法，其中所述单体 B 还包括 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{X}_m-$
 $\text{R}-\text{X}_m-\text{CF} = \text{CF}_2$ ，其中 X 在各种情况下独立地为键、氧连接键、胺连接键、硫连接键、含硅连接键、脂族基团、脂环族基团、芳族基团，

m 在各种情况下独立地为 0 至约 100 的整数，和

R 为键、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。

19. 权利要求 18 的方法，其中 X 包括 O、N、S、Si、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CR}_2-$ 、烷基、烷氧基、部分卤代的脂族基团或者全部卤代的脂族基团的至少一种，其中 R 为键、脂族基团、环脂族基团或者芳族基团。

20. 权利要求 12 的方法，其中 (c) 包括部分聚合单体 A 和 B 的共混物，所述部分聚合在形成经混合的共混物之前实施。

21. 权利要求 12 的方法，其中所述在 (f) 中的固化是通过热辐射、曝光和它们的组合的至少一种实施。

22. 权利要求 12 的方法，其中 (c) 包括将所述共混物加热到约 100℃ 至约 200℃ 的温度约 2 分钟至约 60 分钟。

23. 权利要求 12 的方法，其中 (e) 进一步包括在将所述膜选择性暴露到辐照下之后将单体 C 从所述膜未经暴露的区域扩散到经暴露的区域。

24. 权利要求 23 的方法，其中进行选择性和扩散以在所述膜的经暴露和未经暴露的区域之间产生所需的折射率对比。

25. 权利要求 12 的方法，其中所述经混合的共混物具有约 10cSt 至约 10000cSt 的粘度。

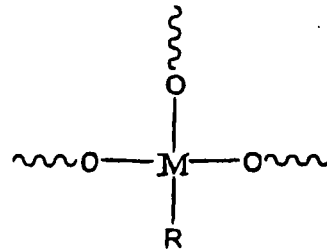
26. 权利要求 12 的方法，其中使用包括旋涂、刮涂、浸涂、流延、挤出和它们的组合的至少一种的技术将所述经混合的共混物沉积在基材上。

27. 权利要求 12 的方法，其中步骤 (e) 还包括使用光掩模将所述膜暴露在辐照下。

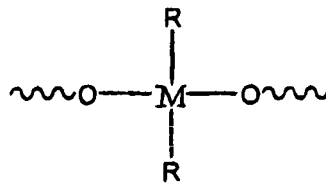
28. 权利要求 21 的方法，其中所述固化包括加热到约 150℃ 至约 300℃ 的温度。

29. 一种光电设备, 包括:

由包含至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物制备的聚合物:



I



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属; 和

R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团;

所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。

30. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述电活性的组件包括有机发光二极管、光电池、发光二极管、电致发光材料、阴极发光材料、磷光材料、镜子、激光器、光学纤维、MEMS 设备、用于汇聚或者发散光的设备、分光器和它们的组合的至少一种。

31. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述光电设备被设计为由电源操作。

32. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述 M 包括硅和锗的至少一种。

33. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述多环或者单环全氟乙烯基化合物包括硅-氧网络。

34. 权利要求 33 的光电设备, 其中所述硅-氧网络包括低聚倍半硅

氧烷。

35. 权利要求 34 的光电设备, 其中所述低聚倍半硅氧烷包括多面体低聚倍半硅氧烷。

36. 权利要求 35 的光电设备, 其中所述多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。

37. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述聚合物是光学材料。

38. 权利要求 37 的光电设备, 其中所述光学材料包括光学分级材料。

39. 权利要求 38 的光电设备, 其中所述光学分级材料具有约 1.0 至约 2.42 的折射率。

40. 权利要求 38 的光电设备, 其中所述光学分级材料在约 600nm 至约 1600nm 波长范围内具有低于约 0.05dB/cm 的光损失。

41. 权利要求 40 的光电设备, 其中所述光损失在约 850nm、1310nm 和 1550nm 波长处低于约 0.05dB/cm。

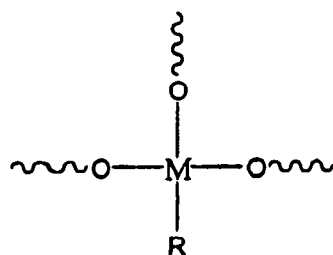
42. 权利要求 29 的光电设备, 还包括承载所述光电组件和所述聚合物的基材, 其中所述聚合物对基材具有按照美国标准试验方法 (American Standard Test Method, ASTM) D3359 测定高于 3B 等级的高粘合力。

43. 权利要求 42 的光电设备, 其中所述基材包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、有机材料、无机材料、半导体、电子设备、微电机系统 (MEMS) 设备、传感器、折射率调节设备和它们的组合的至少一种。

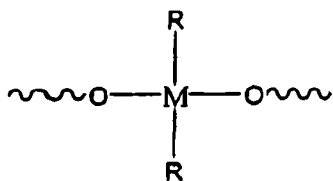
44. 权利要求 29 的光电设备, 其中所述聚合物具有温度高达约 250℃ 的高热稳定性。

45. 通过使组分 (a)、(b) 和 (c) 反应制备的聚合物, 其中:

其中组分 (a) 是单体 A 和单体 B 的共混物, 所述单体 A 包括多环或者单环全氟乙烯基化合物, 该多环或单环全氟乙烯基化合物包括至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元:



I.



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属，

R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团，

所述单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物，

组分 (b) 是至少一种可光固化的单体 C，其中该可光固化单体包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯、二烯的至少一种；

且组分 (c) 是至少一种光引发剂。

46. 权利要求 45 的聚合物，其中所述光引发剂包括二溴乙烷、二苯甲酮、苝基二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基苯基丙-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、N-羟基邻苯二甲酰亚胺三氟甲磺酸盐、(4-苯氧基苝基)三甲基氯化铵、苯偶姻甲基醚和二苯基碘鎓六氟磷酸盐的至少一种。

47. 权利要求 45 的聚合物，其中所述 M 包括硅和锗的至少一种。

48. 权利要求 45 的聚合物，其中所述多环或者单环全氟乙烯基化合物包括硅-氧网络。

49. 权利要求 48 的聚合物，其中所述硅-氧网络包括低聚倍半硅氧烷。

50. 权利要求 49 的聚合物，其中所述低聚倍半硅氧烷包括多面体

低聚倍半硅氧烷。

51. 权利要求 50 的聚合物，其中所述多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。

52. 权利要求 45 的聚合物，该聚合物是光学材料，所述光学材料是可光限定的覆层体系。

53. 权利要求 52 的聚合物，其中所述光学材料包括光学分级材料。

54. 权利要求 53 的聚合物，其中所述光学分级材料具有约 1.0 至约 2.42 的折射率。

55. 权利要求 53 的聚合物，其中所述光学分级材料在约 600nm 至约 1600nm 波长具有低于约 0.05 dB/cm 的光损失。

56. 权利要求 55 的聚合物，其中在约 850nm、1310nm 和 1500nm 波长处所述光损失低于约 0.05dB/cm。

57. 权利要求 45 的聚合物，其中所述聚合物对基材具有按照美国标准试验方法 (American Standard Test Method, ASTM) D3359 测定高于 3B 等级的高粘合力。

58. 权利要求 57 的聚合物，其中所述基材包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、有机材料、无机材料、半导体、电子设备、微电机系统 (MEMS) 设备、传感器、折射率调节设备和它们的组合的至少一种。

59. 权利要求 45 的聚合物，其中所述聚合物是阻燃剂。

60. 权利要求 45 的聚合物，其中所述聚合物具有温度高达约 250 ℃ 的高热稳定性。

61. 权利要求 45 的聚合物，其中所述单体 B 包括 1,6-二(三氟乙烯基)十二氟己烷、4,4'-双(4-三氟乙烯基)氧)联苯、1,1,1-三(4-三氟乙烯基氧苯基)乙烷、双(4-三氟乙烯基)氧)全氟联苯和它们的组合的至少一种。

62. 权利要求 45 的聚合物，其中所述聚合物具有约 10cSt 至约 10000cSt 的粘度。

用于光学材料的化合物及其制备方法

发明背景

本发明涉及光学材料、设备及其制备方法。

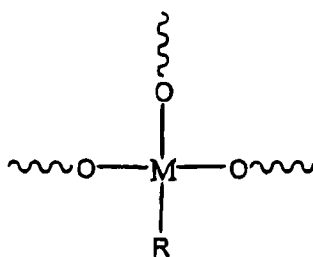
在光学设备（例如光学纤维和光学波导）中使用的光学材料广泛地用于电子和通讯中以跨越大的地理距离和地形的变异传递数据和信号。光学材料还可用于信号装置和电脑通讯中，以用于较短范围的数据传递。选择性地设计和选择光学纤维和光学覆层材料确保了高保真度信号、低光损失（或者低信号损失）和理想的长使用期限。光学波导设备利用控制光束通路的能力，然后控制所用材料的折射率。光学波导材料在许多光学聚焦、传播、弯曲和传递应用中的需求越来越大。

通常，光学波导材料由各种材料（例如石英、玻璃、丙烯酸酯、环氧树脂和透明塑料和复合物聚合物）制备。已经发现基于氧化硅的材料对于需要低光学损失的应用具有潜在的用处，但是这些材料通常制备起来昂贵。

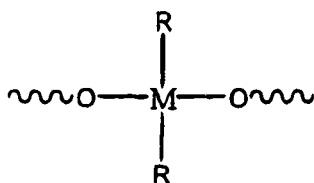
需要利用具有低光学损失的光学材料来形成光学设备的成本有效的方法。还需要改进光学材料的可靠性和热稳定性。

发明概述

本发明的一个方面是包括至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物：



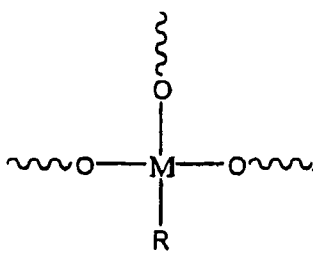
I



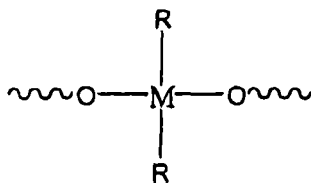
II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。

本发明的第二方面是形成所公开的多环或者单环全氟乙烯基化合物的光学膜的方法。该方法包括提供单体 A 和单体 B 的共混物。单体 A 包括包含至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物：



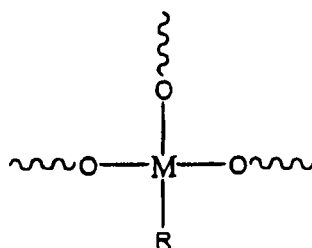
I



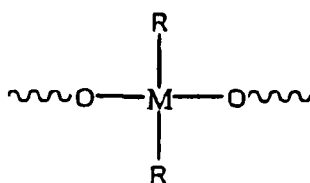
II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物。该方法包括提供该共混物，使该共混物与光引发剂和可光固化的单体 C 混合以获得经混合的共混物，其中该可光固化的单体 C 包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯和二烯的至少一种；部分聚合该共混物或者经混合的共混物的至少一种；将经混合的共混物沉积在基材上形成膜；将膜选择性暴露在辐照下以至少部分聚合单体 C；并固化膜。

本发明的第三方面是包含由多环或者单环全氟乙烯基化合物制备的聚合物的光电设备，其中的多环或者单环全氟乙烯基化合物包括至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元：



I

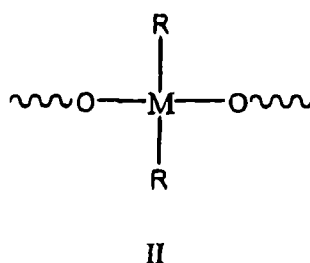
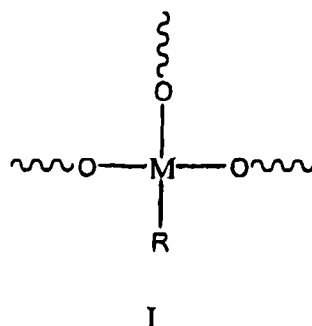


II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。

本发明的第四方面是通过使组分 (a)、(b) 和 (c) 反应制备的聚合物，其中组分 (a) 是单体 A 和单体 B 的共混物，所述单体 A 包

括多环或者单环全氟乙烯基化合物，该多环或单环全氟乙烯基化合物包括至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元：



其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团，单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物，组分 (b) 是至少一种可光固化的单体 C，其中该可光固化单体包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯、二烯和它们的组合的至少一种，且组分 (c) 是至少一种光引发剂。

本发明所公开的多环或者单环全氟乙烯基化合物、形成光学膜的方法、电活性设备、聚合物和实施方案尤其可应用于光学波导系统、全息图、全息设备、它们的组合和本领域技术人员已知的类似应用。本发明的这些和其它方面、优点和显著特点将通过下面的详细描述和所附权利要求书变得更加显而易见。

发明详述

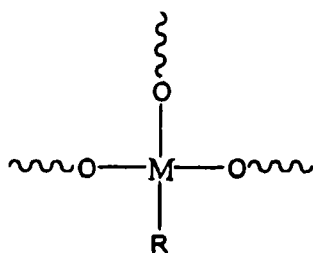
提及通常的化学结构时，应当理解的是这些陈述是用于描述本发明的具体实施方案，而不是将本发明限制于此。

光学波导材料和系统通常沿着所需方向聚焦、发散、引导或者传播光束或者信号。它们的效率经常取决于在系统中对折射率的控制、它们的热稳定性和对设置波导材料的组件的粘合。高的热稳定性和基材粘合确保了随着时间推移具有连续的材料功能性。与传统的熔融玻璃相比，聚合物，特别是具有硅-氧网络（或者 Si-O 连接键）的聚合物，很适合用于光学波导应用，这是因为这些聚合物在低温下加工，被设置到许多基材上和可针对光学和机械性能进行定制。

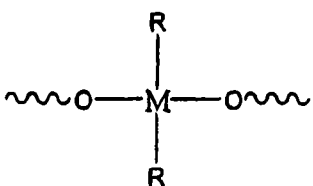
对于低光损失是关键的波导应用，来自无机氧化硅或者来自氟化聚合物的光学材料已经被发现是特别合适的。常规合成含氟聚合物伴有的一个问题是对光学组件或者基材的粘合力相对低，导致设备失效和限制了操作条件。另外，常规含氟聚合物系统的热稳定性低，导致材料在波动操作条件下降解。使用含氟聚合物制备光学材料的常规方法不能赋予波导材料以改善的粘合力、更高的热稳定性或者最优地利用其低光损失特性。

在一个实施方案中，本发明提供了用作光学分级材料的化合物。在另一实施方案中，公开了用于形成光学膜的方法。第三个实施方案提供了包括光学波导材料的光电设备。第四个实施方案提供了由所请求保护的化合物制备的聚合物。

本发明的一个方面是包含至少一种选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物：



I



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。

在所公开的多环或者单环全氟乙烯基化合物的一个实施方案中，所述脂族基团是烷基、烷氧基、全卤烷基、部分卤代的烷基。在另一实施方案中，所述芳族基团是芳基、芳氧基、全卤芳族基团或者部分卤代的芳族基团。在第三个实施方案中，该全氟乙烯基化合物具有式 III:



III

其中 R 在各种情况下独立地为氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；n 是 2 至约 1000 的数字。

在第四个实施方案中，全氟乙烯基化合物具有式 IV

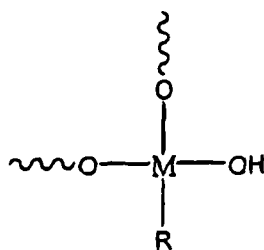


IV

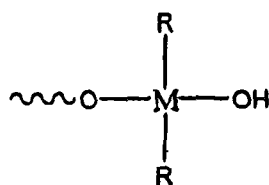
其中 R 在各种情况下独立地为氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；n 是 2 至约 1000 的数字。

在第五个实施方案中，单环或者多环全氟乙烯基化合物还包括选

自式 V 和式 VI 的结构单元:



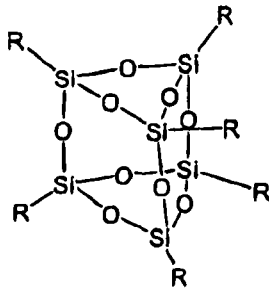
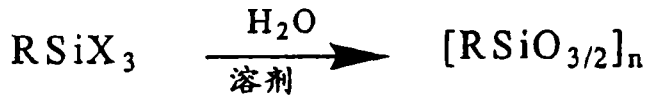
V



VI

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。在一个实施方案中，M 包括硅和锆的至少一种。在另一个实施方案中，单环或者多环全氟乙烯基化合物包括硅-氧网络。在另一实施方案中，硅-氧网络包括低聚倍半硅氧烷。在另一实施方案中，该低聚倍半硅氧烷包括多面体低聚倍半硅氧烷。在另一实施方案中，该多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。

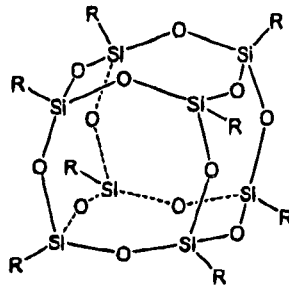
最经常地，倍半硅氧烷由三官能有机硅单体（例如 RSiCl_3 或者 RSi(OMe)_3 ）的水解缩合反应制备。许多水解缩合反应产生合成有用数量的含有 6、8、10、12 个 Si 原子及其组合的全缩合多面体低聚倍半硅氧烷骨架。倍半硅氧烷骨架建立在 Si-O 连接键和簇上。



(n = 6)



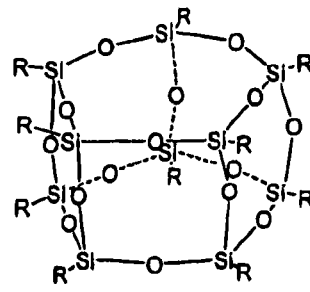
(1)



(n = 8)



(2)

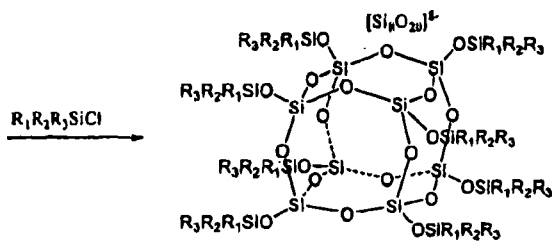
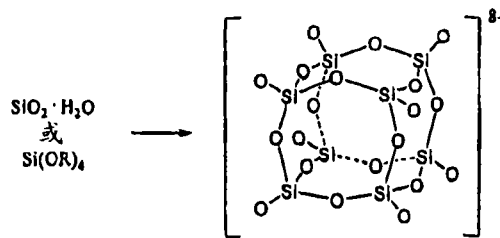


(n = 10)



(3)

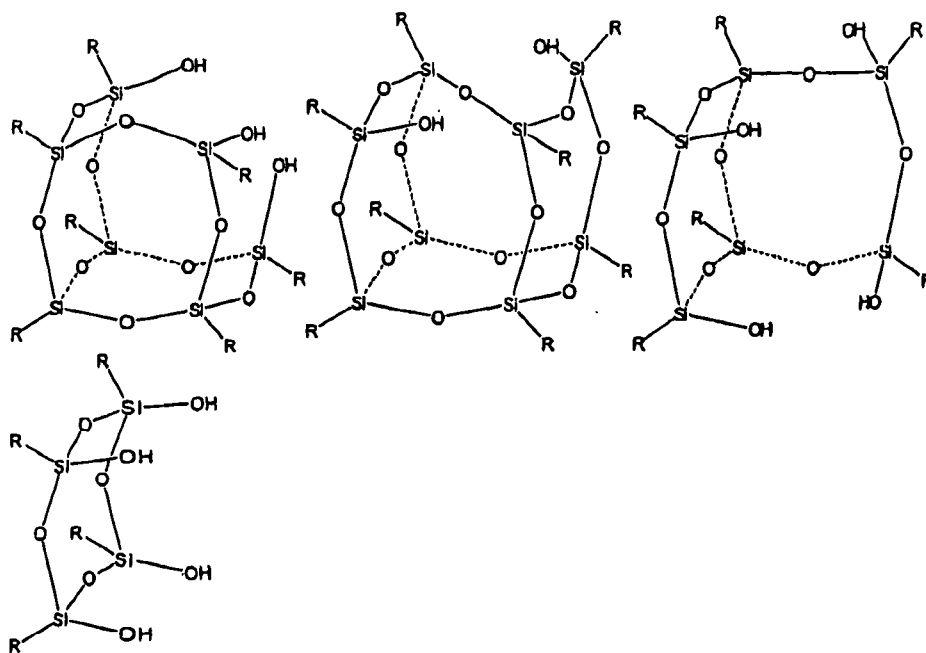
类似的 Si-O 簇通过碱催化四官能的硅单体（例如四乙氧基硅烷 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ ）制备。四乙氧基硅烷簇是具有 $[(\text{SiO}_2)_n(\text{SiO}_4)_m]^{4m-}$ 型结构而不是在倍半硅氧烷中存在的 $[\text{RSiO}_{3/2}]$ 型结构的官能化硅酸酯，与缩合的倍半硅氧烷骨架也存在许多相似性。例如，四甲氧基硅烷、四乙氧基硅烷、硅酸、 SiO_2 和它们的组合的碱催化平衡可以在溶液中主要含 Si 物质是 $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ 的条件下良好平衡。



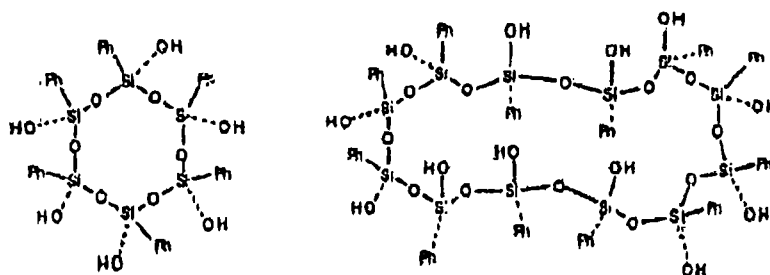
(4)

(5)

不完全缩合的多面体低聚倍半硅氧烷骨架水解成全部缩合的骨架（例如 $R_8Si_8O_{12}$ ）需要形成许多中间体。通常，中间体以少量存在，其在反应条件下不稳定，非常难于从典型的粗产品混合物中分离。然而， $RSiX_3$ 的缩合有时产生非常高产率的作为完全缩合的倍半硅氧烷骨架的合乎逻辑的中间体的化合物。最广泛应用的倍半硅氧烷骨架是和 $(c-C_6H_{11})_6Si_6O_9$ 一起获得的三硅烷醇（分子 6a）和通过 $(c-C_6H_{11})SiCl_3$ 水解缩合的分子 7。三硅烷醇（分子 6a）的合成是本领域技术人员已知的并通常需要约 3 星期至约 6 星期的培育时间来提供有用的量。环戊基取代的三硅烷醇（分子 6b）也以类似的方式制备，而通过在升高温度下进行反应大大降低了反应时间。 $(c-C_7H_{13})SiCl_3$ 和（降冰片基） $SiCl_3$ 的水解缩合产生了四硅烷醇（分子 8a 和 8b）。这些结构是本领域技术人员已知的。

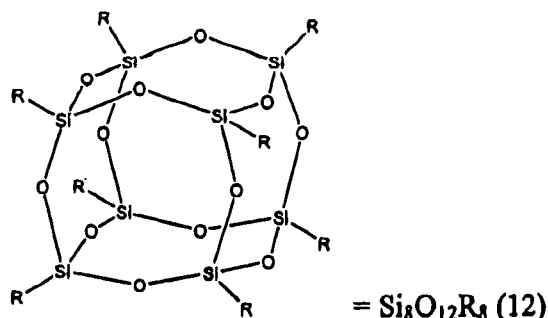
6a R = *c*-C₆H₁₁7 R = *c*-C₆H₁₁8a R = *c*-C₇H₁₃6b R = *c*-C₅H₉

8b R = 降冰片基



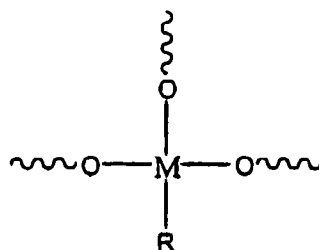
(10) 全顺(II)三(顺)-反-三(顺)-反-三(顺)-反

多面体低聚倍半硅氧烷骨架也是被合成地合成。作为实例提及 Si₈O₁₂R₈(12)结构，但是所述制备方法可以通过本领域技术人员已知的合适变化被应用到其它网络结构中。

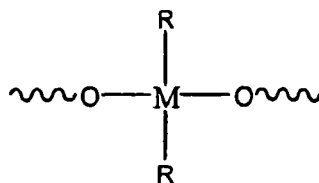


各分子上的 R 基团可以全部相同但也可以是不同的。R 基团选自全部已知的有机官能团，包括氢化物、脂族化合物、芳族化合物、烷基化合物、芳基化合物、烷氧基化合物、苯氧基化合物、部分或者全部卤代的化合物、含有可聚合官能度的基团，例如丙烯酸酯、环氧化物、乙烯基、羟基、氰基和它们的组合。

本发明的第二方面是形成所公开的多环或者单环全氟乙烯基化合物的光学膜的方法。该方法包括提供单体 A 和单体 B 的共混物。单体 A 包括包含至少一个选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物：



I

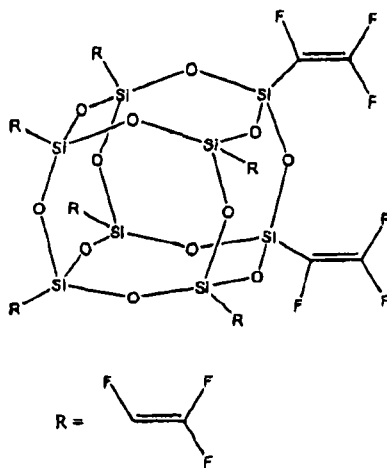


II

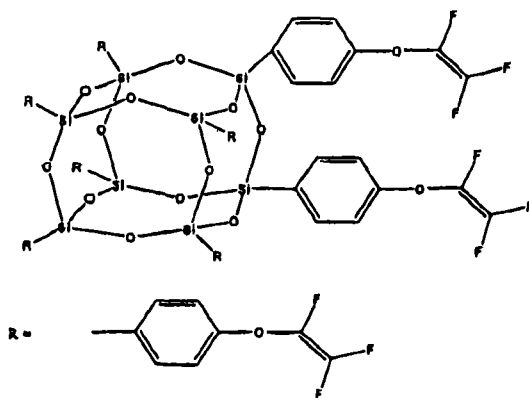
其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团；

所述多环或者单环化合物包括至少两个全氟乙烯基基团。单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物。该方法包括提供该共混物，使该共混物与光引发剂和可光固化的单体 C 混合以获得经混合的共混物，其中该可光固化的单体 C 包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯和二烯的至少一种；部分聚合该共混物或者经混合的共混物的至少一种；将经混合的共混物沉积在基材上形成膜；将膜选择性暴露在辐照下以至少部分聚合单体 C；并固化膜，由此在所公开的光学膜中产生最终的强度和粘合性能。通常，固化包括加热到约 150°C 至约 300°C 的温度。

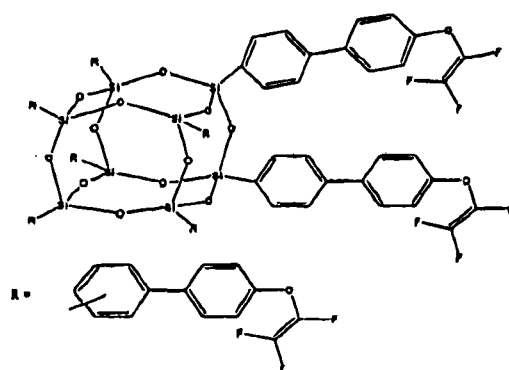
在更具体的实施方案中，M 包括硅和锗的至少一种。在一个实施方案中，多环或者单环全氟乙烯基化合物包括硅-氧网络。在一个实施方案中，硅-氧网络包括低聚倍半硅氧烷。在另一实施方案中，低聚倍半硅氧烷包括多面体低聚倍半硅氧烷。在另一实施方案中，多面体低聚倍半硅氧烷包括八面体结构。多环或者单环的全氟乙烯基化合物的各种结构代表物显示如下：



(13) 八(三氟乙烯基)倍半硅氧烷

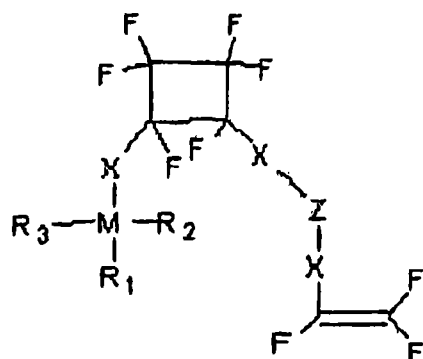
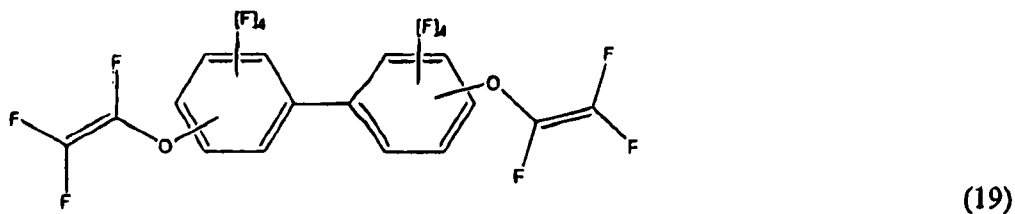
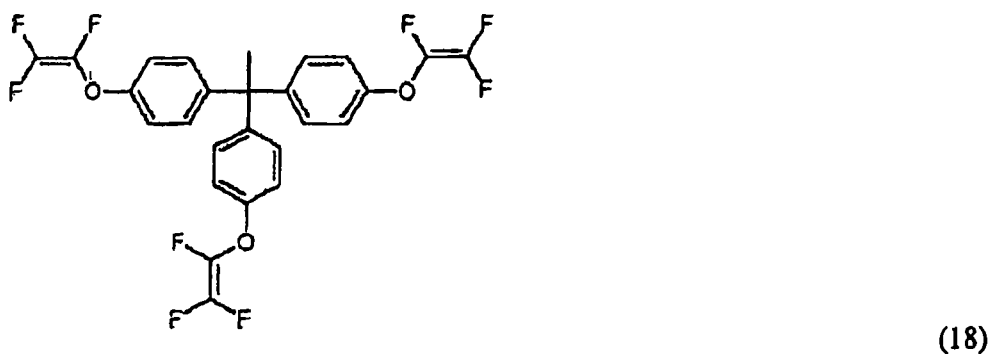
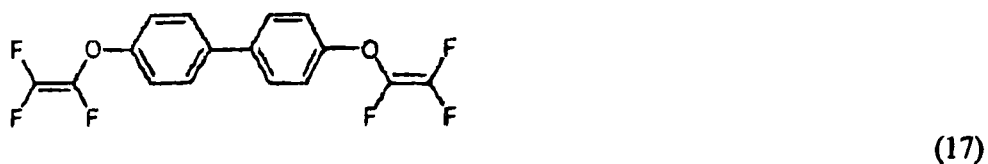
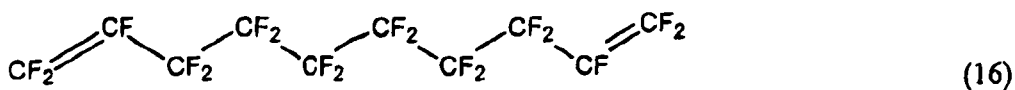


(14) 八(三氟乙烯基氧基苯基)倍半硅氧烷



(15) 八[(三氟乙烯基氧基苯基)苯]倍半硅氧烷

在本发明中公开的单体 B 包括由 $\text{CF}_2 = \text{CF}-\text{X}_m-\text{R}-\text{X}_m-\text{CF} = \text{CF}_2$ 型结构代表的分子，其中 X 在各种情况下独立地为键、氧连接键、胺连接键、硫连接键、含硅连接键、脂族基团、脂环族基团或芳族基团，m 在各种情况下独立地为 0 至约 100 的整数，而 R 为键、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。在一个实施方案中，单体 B 包括 1,6-二(三氟乙烯基)十二氟己烷（下面用 16 代表）、4,4'-双(4-三氟乙烯基)氧)联苯（下面用 17 代表）、1,1,1-三(4-三氟乙烯基氧基苯基)乙烷（下面用 18 代表）、双(4-三氟乙烯基)氧)全氟联苯（下面用 19 代表）和它们的组合中的至少一种。所列分子的一些是商业上可获得的，例如 4,4'-双(4-三氟乙烯基)氧)联苯（下面用 17 代表）和 1,1,1-三(4-三氟乙烯基氧基苯基)乙烷（下面用 18 代表）由 Oakwood Products Inc., West Columbia, SC 29172 可获得。单体 B 的非限制性结构代表物显示如下：



(20)

当结构 20 代表部分固化的聚合物结构时，Z 是包括所有已知有机官能团的分子，包括 R、氢化物、脂族-、芳族-、烷基-、芳基-、烷氧基-、苯氧基-、部分或者全部卤代的化合物、含有可聚合官能度的基团，例如丙烯酸酯、环氧化物、乙烯基、羟基、氰基和它们的组合。当与单体 A 共聚或者共混时，单体 B 通常用于获得所需的材料性能。在一个实施方案中，X 包括 O、N、S、Si、-CH₂-、-CF₂-、-CR₂-、烷基、烷氧基、部分卤代的脂族基团或者全部卤代的脂族基团和它们的组合

的至少一种，其中 R 如式 I 所定义。

在本发明的一个实施方案中，部分聚合共混物和经混合的共混物的至少一种的步骤包括部分聚合单体 A 和 B 的共混物，使得在形成经混合的共混物之前进行部分聚合。在另一实施方案中，通过热辐照、曝光的至少一种或者它们的组合来实施固化步骤。在第三实施方案中，部分聚合共混物和经混合的共混物的至少一种的步骤包括在约 100℃ 至约 200℃ 温度下加热共混物约 2 分钟至约 60 分钟。在第四实施方案中，使膜选择性暴露在辐照下以至少部分聚合单体 C 的步骤还包括在将膜选择性暴露在辐照下之后使单体 C 从膜未经暴露的区域扩散到经暴露的区域；和在一些实施方案中，该步骤使用光掩膜进行。通常，进行选择性曝光和扩散的步骤以在膜的经暴露和未经暴露的区域之间产生光学折射率的理想对比（或者梯度）。在第五个实施方案中，经混合的共混物具有约 10 厘沱（cSt）至约 10000 厘沱（cSt）的粘度。在第六个实施方案中，经混合的共混物被沉积在包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、有机材料、无机材料、半导体、电子设备、微电机系统（MEMS）设备、传感器、折射率调节设备、分光器和它们的组合的至少一种的基材上。在第七个实施方案中，经混合的共混物使用包括旋涂、刮涂、浸涂、流延、挤出和它们的组合的至少一种技术沉积到基材上。

所公开的形成光学膜的方法同样可用于形成光学材料，特别是用于分级的光学材料。在本文中使用时，光学材料是指具有理想的光透过性质的材料。在本文中使用时，分级的光学材料是指在跨越其维度之一上其性质具有结构不均一性。在材料中两极之间的光路可以在材料内沿着长度、宽度或者高度维度前行。分级的光学材料通常在它们的主体内具有受控的折射率，使得光学信号可以沿着所需轮廓翻转。因此，理想的是具有包含分级光学材料的光波导管。在另一实施方案中，光学分级的材料具有约 1.0 至约 2.42 的折射率。在第三实施方案中，由所公开方法提供的光学分级材料在约 600nm 至约 1600nm 波长内具有低于约 1dB/cm 的光损失，更具体地是在约 850nm、1310nm 和 1550nm 波长处具有低于约 0.1dB/cm 的光损失，更加具体地是在约 850nm、1310nm 和 1550nm 波长处具有低于约 0.05dB/cm 的光损失。

通过所公开方法制备的聚合物具有对基材的高粘合力。在本文中

使用时，高粘合力是指结合在一起形成结构单元的由不同材料制备的叠层在正常的环境变化或者预期的应力负载下保持整体性而不会物理分离为各层。粘合力通常通过各种方法进行测定，这些方法包括刮擦、剥离、拔出、鼓泡和刻痕测试，其中所述界面经受非常高的应力水平和因而造成不均匀的变形。例如，通过胶带试验来测量粘合力的标准测试方法由美国标准测试方法（American Standard Test Method, ASTM）D3359 中记载，该方法将粘合力测试结果分类为 5 个类别，5 的测试结果表示最高的可测得粘合力。所公开的基材通常包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、有机材料、无机材料、半导体材料、电子设备、微电机系统（MEMS）设备、传感器、折射率调节设备的至少一种或者它们的组合。根据 ASTM 标准，所公开的聚合物对塑料、玻璃、硅基材具有高于 3B 级，更优选高于 4B 级的高粘合力。

在一个实施方案中，所公开的化合物是阻燃剂。通常已知阻燃剂为延缓点燃和降低火焰沿着其表面蔓延的材料。在另一实施方案中，该化合物具有高的热稳定性。高热稳定性意味着当材料暴露于约 100 °C 温度下延长的时间段时理想的性质变化最小或者没有变化。热稳定材料定义为在高温范围保持其热解重量和化学整体性的材料，在高达约 250 °C 下的温度稳定性是优选的。

由所公开的化合物准备的聚合物对于光学透镜、聚焦设备、和被设计用来约束或者引导光波到由体系或者材料的物理界限定的方向（即在光学波导中）的体系或材料而言是有吸引力的候选物。

根据所公开方法制备的膜包括由约 1 重量%至约 100 重量%浓度的单体 A 和约 99 重量%至约 0 重量%浓度的单体 B 制备的聚合物。在所公开的方法中，单体 A 和单体 B 在共混时提供了所需材料性质（例如折射率、粘合力 and 抗断裂性）。在一个实施方案中，前体共混通过在圆底烧瓶中混合单体 A 和单体 B 并用磁性搅拌器搅拌该混合物而进行。在一些实施方案中，单体 A 和单体 B 化学反应以提供经改性的前体。在其它的实施方案中，单体 A 和单体 B 物理地相互作用以提供物理共混的混合物。在本发明的一个实施方案中，通过共混单体 A 和单体 B 获得的化学改性前体产生了用于进一步处理的另一单体 A。共混单体 A 和单体 B 提供了这样的方法，通过该方法用相对低分子量的聚合物通过聚合物链延长或者交联机理或者两者来提供公告的分子量。

提供经改性的前体在本领域中称为预聚合。在一些实施方案中，单体 A 和单体 B 在本领域已知的常用有机溶剂存在条件下进行共混和预聚合。在一些实施方案中，进行预聚合以获得可加工粘度的溶液，而包括苯、甲苯、醇、醚、酯和它们的组合的各种溶剂被用于该目的。

在一些实施方案中，将经预聚合的共混物在约 100℃ 至约 200℃ 的温度下加热达约 2 分钟至约 60 分钟。加热得到了具有可控的粘度以辅助施加到所选基材上的沉积物或者经预聚合的共混物的至少一种。沉积物可以通过过滤、离心分离、色谱法和它们的组合的至少一种的而分离，并用于施加到基材上。经预聚合的共混物具有约 10cSt 至约 10000cSt 的粘度。

为了在材料中提供不同的折射率区域，将可光固化的单体 C 与预聚合的共混物相混合。在本领域中固化是指使单体或者低聚物聚合或者使现有聚合物交联以获得其最终物理、化学、机械和光学性质的过程。如上所述，可光固化的单体 C 包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯、二烯和它们的组合的至少一种以产生经混合的共混物。

在一些实施方案中，光引发剂被添加到预聚合共混物中。光引发剂是直接或者间接地从光吸收能量而形成引发聚合反应的反应性物质、自由基或者离子的化合物。光引发剂通常包括二溴乙烷、二苯甲酮、苝基二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基苯基丙-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、N-羟基邻苯二甲酰亚胺三氟甲磺酸盐、(4-苯氧基苝基)三甲基氯化铵、苯偶姻甲基醚、二甲基碘鎓六氟磷酸盐和它们的组合的至少一种。在一些实施方案中，将敏化剂添加到经预聚合的共混物中。敏化剂是增大光引发剂体系的波长响应范围的化合物，优选的敏化剂包括 2,4-(双(4-二乙基氨基亚苝基)环戊酮 (通常称为 DEAW)、2,4(双-久洛尼定基)环戊酮 (通常称为 JAW)、樟脑醌 (通常称为 CQ)、甲基苯甲酰甲酸酯 (通常称为 MBF) 和它们的组合的至少一种。

部分聚合在共混物和经混合的共混物的至少其中之一中进行。在一个实施方案中，部分聚合通过在混合前部分聚合共混物而进行。在第二个实施方案中，部分聚合在混合一些或者全部组分后进行。

使用包括旋涂、刮涂、浸涂、流延、挤出和它们的组合的至少之

一的技术将经预聚合和混合的共混物作为膜沉积在所选择的基材上。该基材包括金属、陶瓷、玻璃、塑料、有机材料、无机材料、半导体、电子设备、微电机系统 (MEMS) 设备、传感器、折射率调节仪、分光器和它们的组合的至少一种。

经沉积的膜随后被暴露在辐照下以至少部分聚合单体 C。选择性地曝光沉积膜提供了单体 C 从沉积膜的未经暴露的区域扩散到沉积膜的经暴露的区域，由此获得了具有分级性质的材料。在一个实施方案中，该膜使用光掩膜被暴露到合适波长的光下。在另一实施方案中，整个膜被暴露在辐照下且没有使用光掩膜。在第三个实施方案中，进行选择性的暴露和扩散以在膜的暴露和未经暴露的区域之间产生理想的折射率对比，从而提供分级的光学材料。

通过施加热能和光能的至少一种将沉积的共混物完全聚合。施加热能的步骤包括例如将基材加热到约 150℃ 至约 300℃ 的温度。膜的最终物理、化学、机械和光学性能通过固化获得。在另一实施方案中，该膜在约 100℃ 至约 200℃ 温度下暴露约 2 分钟至约 60 分钟。

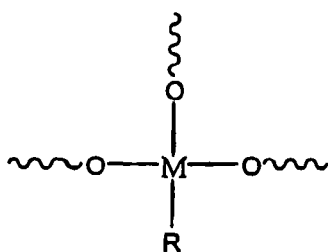
化学计量地，单体 A 和单体 B 的每一种通过 2+2 环加成机理进行化学加成反应以产生具有环结构的产物。在本发明的一个实施方案中，获得了环丁烷环状结构。使用更加复杂和高级的单体 A 和单体 B，获得了多环的和网络状环的环状结构。在一个实施方案中，在三维空间内获得了几种环丁烷环状结构。

硅-氧笼型网络减少了在理想波长处导致振动谐波吸收的化学键。这样的键主要是 X-H 连接键，其中 X 包括 C、O、N 和其它元素的至少一种。所公开的氟化倍半硅氧烷（当用作单体 A 时）不含这样的键。通过使用环状结构，取得了对端基的良好控制和改善的材料性质。交联基团是进一步、独特地适用于波导材料，这是因为反应不含催化剂和不产生含 X-H 的基团。通过选择 Si 原子和交联基团之间的间隔基团实现了各性质（例如折射率、韧性、 T_g 和其它光学、机械和全息性质）的调节。在一个实施方案中，由于其低 C-H 含量和高稳定性而使用了苯基。其它性质调节通过将具有至少两个三氟乙烯基基团的不同的高氟化单体混入到倍半硅氧烷单体中然后共聚而进行。在本发明的一个实施方案中，如果希望光-图案化，则将高度氟化的光敏单体添加到部分聚合的倍半硅氧烷基体中并进行暴露交联，随后通过施加热能

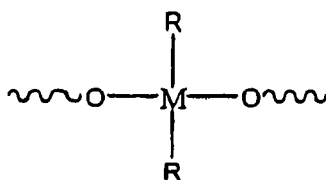
实现完全聚合。

在结构上，通过倍半硅氧烷核使用氧化硅基体降低了总的 C-H 和 C-F 键的数量。通过降低 C-H 键的数量，本发明的一个实施方案提供了具有较低吸收光损失的化合物。通过降低 C-F 连接键的数量，本发明的第二实施方案改善了对基材的粘合力。本发明的第三实施方案通过用 Si-O 连接键替代 C-X 连接键改善了热稳定性。

本发明的第三方面是包括由多环或者单环全氟乙烯基化合物制备的聚合物的光电设备，其中该多环或者单环全氟乙烯基化合物包含选自式 I 和式 II 的结构单元的至少一种：



I



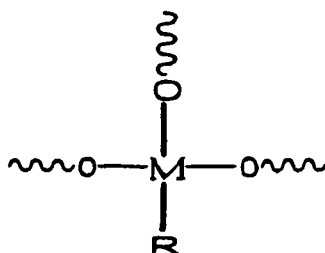
II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属；而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包含至少两个全氟乙烯基基团。

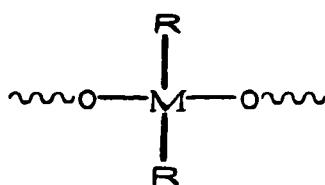
在一个实施方案中，所公开的光电设备的电活性组件包括有机发光二极管、光电池、发光二极管、电致发光材料、阴极发光材料、磷光材料、镜子、激光器、光学纤维、MEMS 设备、用于汇聚或者发散光的设备、光导材料、分光器和它们的组合的至少一种。在另一实施方案中，该光电设备被设计为由电源驱动。

本发明的第四方面是通过使组分(a)、(b)和(c)反应制备的聚合物，其中组分(a)是单体 A 和单体 B 的共混物，所述单体 A 包括包含至少一

种选自式 I 和式 II 的结构单元的多环或者单环全氟乙烯基化合物:



I



II

其中 M 在各种情况下独立地为选自元素周期表 14 族的金属; 而 R 在各种情况下独立地为键、氢、脂族基团、脂环族基团或者芳族基团。该多环或者单环化合物包含至少两个全氟乙烯基基团, 单体 B 是包含至少两个 $\text{CF}_2 = \text{CF} -$ 单元的有机化合物, 组分 (b) 是至少一种可光固化的单体 C, 其中该可光固化的单体包括丙烯酸酯、环氧化物、聚酰亚胺、硅酮、乙烯基化合物、碳酸酯、二烯和它们的组合的至少一种, 和组分 (c) 是至少一种光引发剂。

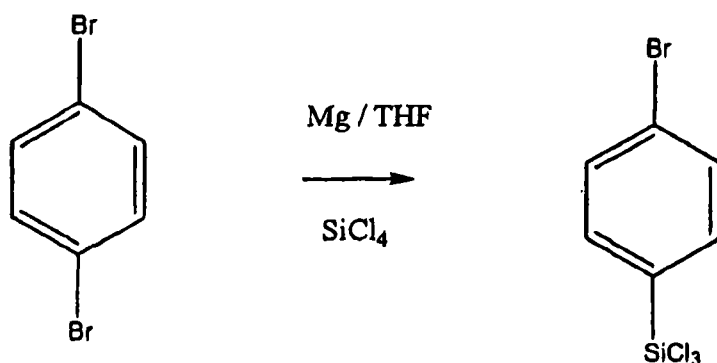
在本发明的一个实施方案中, 所述光引发剂包括二溴乙烷、二苯甲酮、苄基二甲基缩酮、2-羟基-2-甲基苯基丙-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮、苯基双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、N-羟基邻苯二甲酰亚胺三氟甲磺酸盐、(4-苯氧基苄基)三甲基氯化铵、苯偶姻甲基醚、二苯基碘鎓六氟磷酸盐和它们的组合的至少一种。

下面的实施例被纳入是为了阐述本发明的各种特征和优点, 而不是为了限制本发明。

实施例 1: 使用四氟硅烷制备 4-溴苯基三氟硅烷

在 4 小时时间内将新活化的镁 (8.5g, 0.35mol) 缓慢添加到 1,4-二溴苯 (80g, 0.34mol) 在 200 mL 二乙基醚中的溶液中, 将温度保持低于 30℃。反应混合物被搅拌 8 小时, 然后在 12 小时内缓慢添加到四氯硅烷 (100mL, 0.87mol) 在二乙基醚 (50mL) 中的混合物中。所述混合物经搅拌 12 小时, 在真空下去除未反应的四氯硅烷和二乙基醚。留下的液体通过 Vigreux 柱在减压下分馏蒸馏, 以提供油状的 4-溴苯基三氯硅烷 (350 μ Hg/85℃-37g/37%)。

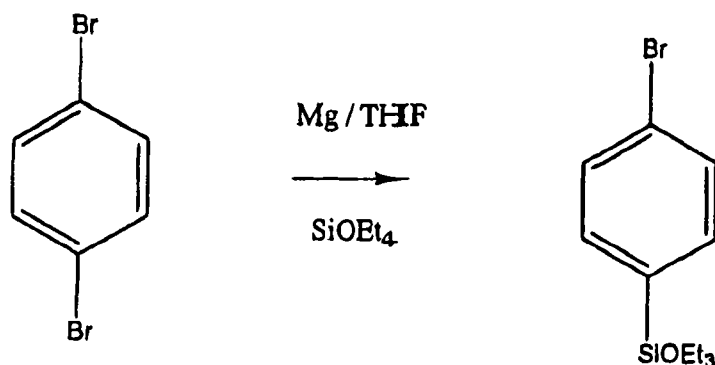
¹HNMR(400 MHz, CDCl₃): δ 7.69 (4H, dd). ¹³CNMR (100 MHz, CDCl₃): δ 134.6, 131.9, 130.4, 128.2. GC-MS: 290 (M+).



实施例 2: 使用四乙氧基硅烷制备 4-溴苯基三乙氧基硅烷

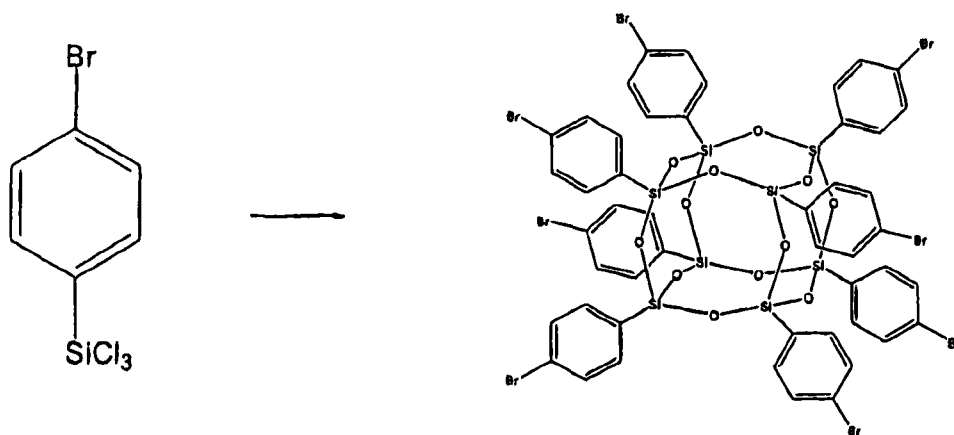
在 4 小时时间内将新活化的镁 (8.5g, 0.35mol) 缓慢添加到 1,4-二溴苯 (80g, 0.34mol) 在 200 mL 二乙基醚中的溶液中, 将温度保持低于 30℃。反应混合物被搅拌 8 小时, 然后缓慢添加到四乙氧基硅烷 (100mL, 0.44mol) 在 Et₂O (50mL) 中的混合物中。所述混合物经搅拌 12 小时, 在真空下去除未反应的四乙氧基硅烷和二乙基醚。留下的液体通过 Vigreux 柱在减压下分馏蒸馏, 以提供澄清油状的 4-溴苯基三乙氧基硅烷 (37g, 37%, 在 250 μ Hg 下, bp 为 80-90℃)。

^1H NMR(400 MHz, CDCl_3): δ 7.56 (4H, dd), 3.89 (6H, q), 1.27 (9H, t). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ 136.4, 131.1, 58.8, 18.2. GC-MS: 318 (M+).



实施例 3: 八(4-溴苯基)倍半硅氧烷的制备

将 4-溴苯基三氯硅烷 (29g, 0.1mol) 溶解在 200mL 甲醇和 20mL 水中并回流 36 小时。液体从凝胶滗析出来, 而凝胶在甲醇中声波处理以产生白色粉末。使用了过滤和柱色谱法来纯化产品即八(4-溴苯基)倍半硅氧烷。

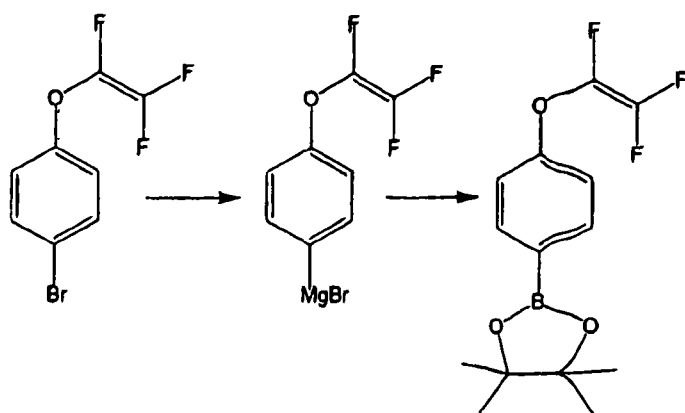


实施例 4: 1-(三氟乙烯基氧)-4-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环硼戊烷]苯的制备

由 Oakwood Products, Inc.可商购得的 1-溴-4-(三氟乙烯基氧)苯被用作前体。将 100 mL THF (四氢呋喃) 中的 12.65g (0.05mol) 1-溴-4-(三氟乙烯基氧)苯逐滴滴加到装备有滴液漏斗、温度计、搅拌器和氮气入口的 500mL 3 颈烧瓶中的 100 mL THF 中的 2.5g (0.1mol) 新活化的镁中。在添加过程中温度保持低于 30°C 。在完全转化为格氏中间体

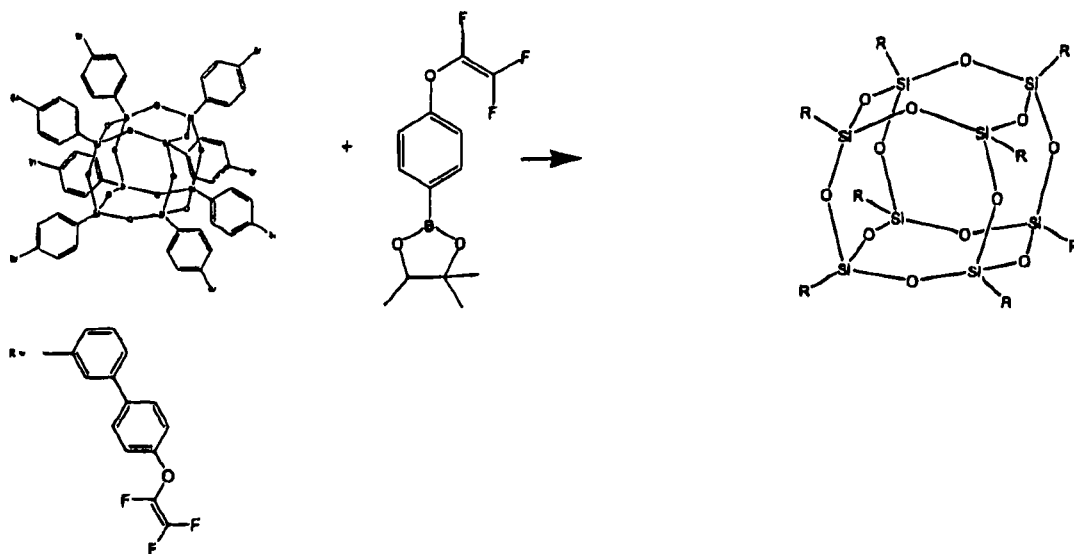
后，在室温下将溶液滴加到 50mL THF 中的 10.2g (1.1 当量) 的 2-异丙氧基-4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环硼戊烷中。该溶液经回流 12 小时，用水稀释，用二氯甲烷萃取，在 MgSO_4 上干燥和浓缩。在 $300\ \mu\text{Hg}$ 和 100°C 下分馏蒸馏获得了澄清油状的 37% 的理想产物。

^1H NMR(400 MHz, 丙酮- d_6): δ 7.83 (2H, dd), 7.22 (2H, dd), 1.34 (12H).
 ^{13}C NMR (100 MHz, 丙酮- d_6): δ 205.1, 154.2, 147 (m), 136.9, 133 (m), 114.92, 83.8, 24.3. ^{19}F NMR (470 MHz, 丙酮- d_6): δ -123.85 (t), -130.8 (t), -138.3 (t). GC-MS: 300 (M+).



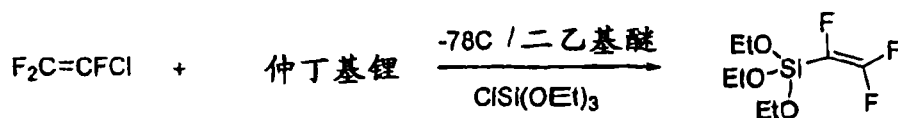
实施例 5: 八[4-三氟乙烯基氧苯基]苯]倍半硅氧烷的制备

在氮气层下向含有 50mL 甲苯、10mL Na_2CO_3 和 2mL 乙醇的 100mL 三颈圆底烧瓶中添加 1g 八(4-溴苯基)倍半硅氧烷、8 当量的 1-(三氟乙烯基氧)-4-[4,4,5,5-四甲基-1,3,2-二氧杂环硼戊烷]苯和 0.5 当量的四(三苯基膦)钨(0)。该混合物经搅拌 24 小时，冷却到室温和用 100 mL 水洗涤两次。甲苯相经 MgSO_4 干燥，过滤、浓缩，并将产物在甲醇中作为白色粉末沉积。 ^{19}F -NMR(470 MHz) δ -122.96(dd,1F), -129.9(dd,1F), -137.39(dd,1F)。



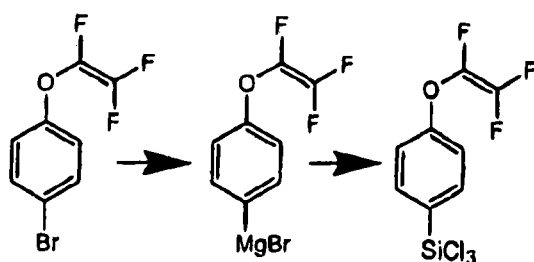
实施例 6: 三氟乙烯基三乙氧基硅烷的制备

向具有氮气和搅拌棒的干燥三颈圆底烧瓶中添加约 (9.5mL, 在 -78°C 为 14.5g, 0.12mol) 碘三氟乙烯和 200mL 被预先冷却到 -78°C 的二乙基醚。在 1 小时时间内滴加仲丁基锂 (89mL, 1.4M 溶液, 0.12mol)。在 -78°C 下搅拌溶液 5 分钟。在 -78°C 下在 5 分钟内添加氯三乙氧基硅烷 (24.35mL, 0.12mol)。让溶液缓慢升温并搅拌过夜。剩下澄清的黄色溶液。采用分馏蒸馏来纯化产品。



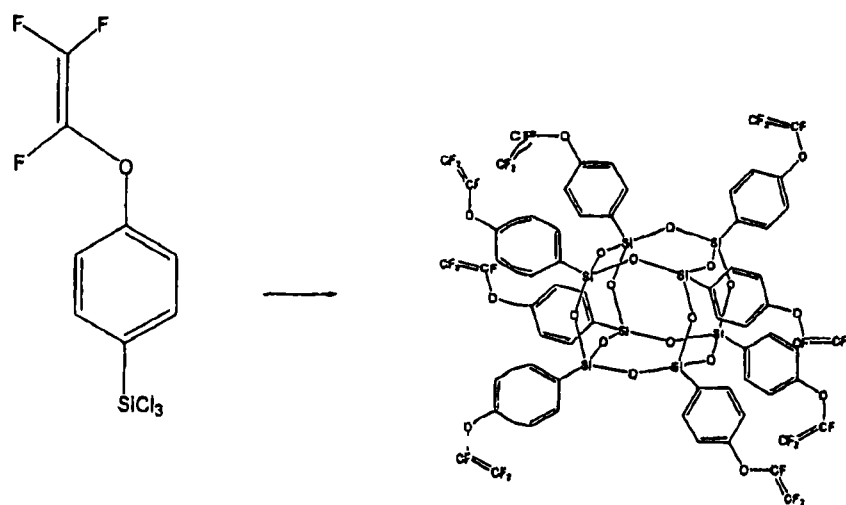
实施例 7: (4-三氟乙烯基羟苯基)三氯硅烷的制备

向具有氮气和搅拌棒的三颈圆底烧瓶中添加经活化的镁 (7g, 0.288mol) 屑。在冷却后, 给烧瓶配备冷凝器, 添加 200mL 干醚和 2 碘晶体。添加 1/3 的 4-三氟乙烯基醚-1-溴苯 (总共使用 10g, 0.039mol)。一旦开始, 添加剩余的 4-三氟乙烯基醚-1-溴苯。溶液缓慢变棕, 且温度保持低于 25°C 。将 100mL 四氢呋喃中的稍微过量的四氯硅烷 (SiCl_4) 转移到具有搅拌棒和氮气层的 1000mL 三颈烧瓶中。将溶液冷却到 20°C , 并滴加经过滤的格氏试剂。采用分馏蒸馏来纯化产品。



实施例 8: 八(4-三氟乙烯基氧苯基)倍半硅氧烷的制备

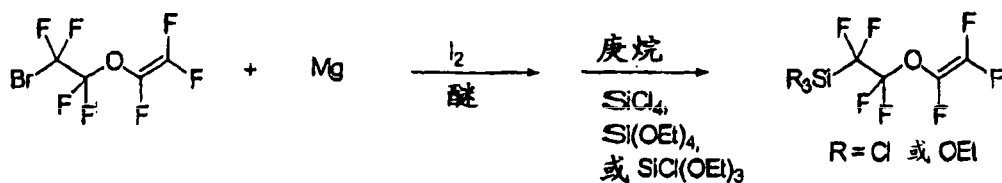
将 4-三氟乙烯基氧苯基三氯硅烷 (31g, 0.1mol) 溶解在 200mL 甲醇和 20mL 水中并回流 36 小时。液体从凝胶滗析出来, 而凝胶在甲醇中声波处理以产生白色粉末。使用了过滤和柱色谱法来纯化产品八(4-三氟乙烯基氧苯基)倍半硅氧烷。



实施例 9: 2-(三乙氧基硅烷)四氟乙基三氟乙烯基醚的制备

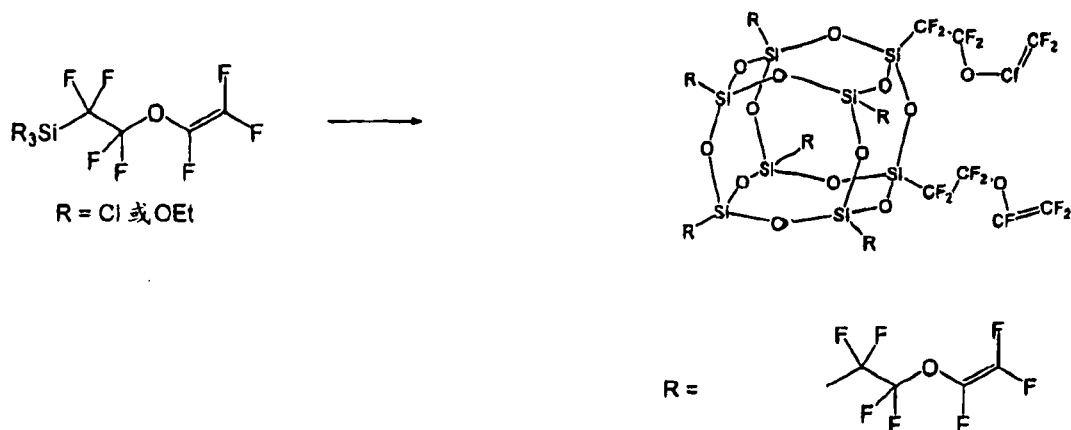
向具有氮气和搅拌棒的三颈圆底烧瓶中添加经活化的镁 (7g, 0.288mol) 屑。在冷却后, 给烧瓶配备冷凝器, 添加 200mL 干醚和 2 碘晶体。添加 1/3 的 2-溴四氟乙基三氟乙烯基醚 (总共使用 58g, 0.209mol)。添加至少 1mL 二溴乙烷以引发格氏反应。一旦开始, 添加剩余的 2-溴四氟乙基三氟乙烯基醚。该溶液在氮气下加热 3 天, 冷却, 隔绝空气过滤和通过添加下列三种原料之一立即使用: 轻微过量的四乙氧基硅烷、四氯硅烷或者氯三乙氧基硅烷。采用分馏蒸馏以纯

化产品。



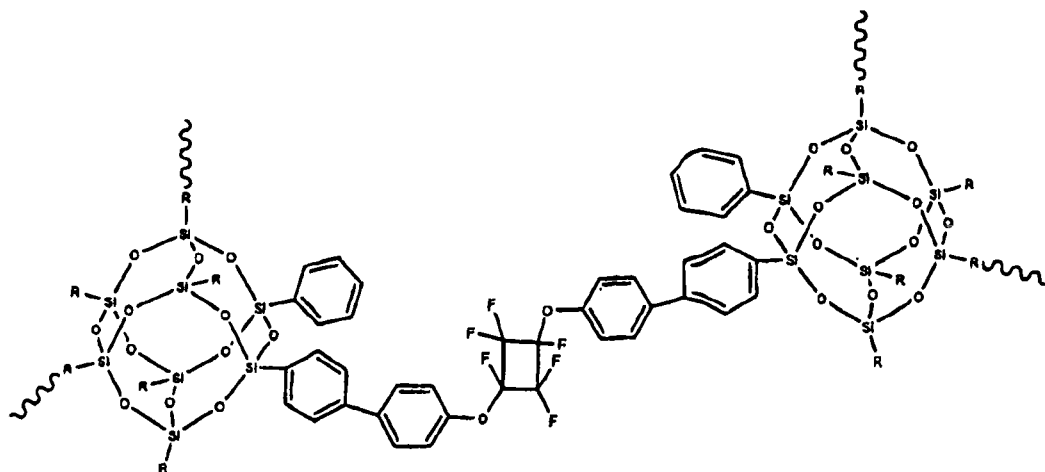
实施例 10: 八[四氟乙基三氟乙烯基醚]倍半硅氧烷的制备

将 2-(三乙氧基硅烷)四氟乙基三氟乙烯基醚溶解在 200mL 甲醇和 20mL 水中并回流 36 小时。液体从凝胶滗析出来，而凝胶在甲醇中声波处理以产生白色粉末。使用了过滤和柱色谱法来纯化产品八[四氟乙基三氟乙烯基醚]倍半硅氧烷。



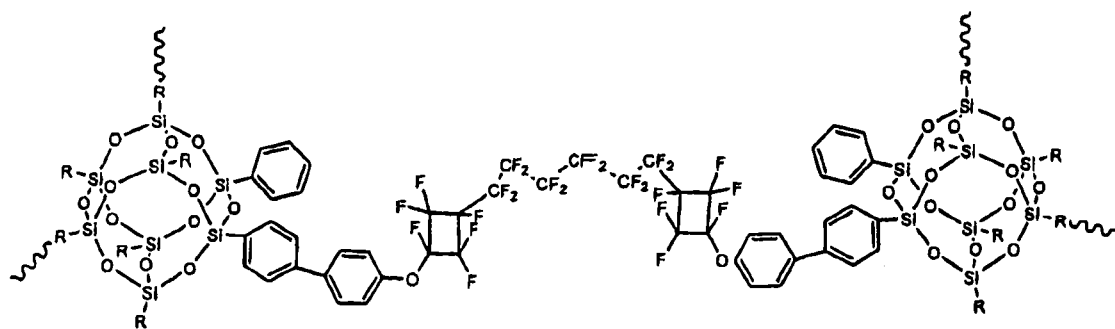
实施例 11: 八[4-三氟乙烯基氧苯基)苯]倍半硅氧烷的聚合

将单体八[4-三氟乙烯基氧苯基)苯]倍半硅氧烷置于含有 250mL 全氟十四氢菲的 1 升三颈烧瓶中，机械搅拌和在氮气氛下加热回流。在约 3 小时后形成聚合物沉积。从烧瓶中取出冷却的聚合物并在高真空下干燥。



实施例 12: 八[4-三氟乙烯基氧苯基)苯]倍半硅氧烷和 1,6-二乙烯基十二氟己烷的共聚

将单体八[4-三氟乙烯基氧苯基)苯]倍半硅氧烷和 1,6-二乙烯基十二氟己烷密封在具有 25mL 全氟十四氢菲的石英安瓿中并在高压装置中加热到 250℃。在约 5 小时后冷却反应混合物, 和形成的聚合物沉淀。将冷却的聚合物从烧瓶中取出和在高真空下干燥。



尽管已经为了说明目的列出了典型的实施方案, 但上述说明不应被视为对本发明范围的限制。因此, 本领域技术人员能够想出各种改变、适应和替换, 而不偏离本发明的精神和范围。