

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09D 7/12 (2006.01)

C09D 133/14 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710090028.9

[43] 公开日 2007 年 8 月 29 日

[11] 公开号 CN 101024743A

[22] 申请日 2007.3.26

[21] 申请号 200710090028.9

[71] 申请人 海洋化工研究院

地址 266071 山东省青岛市市南区金湖路 4
号

[72] 发明人 王贤明 杨凯 张燕 卢伟
阎永江

[74] 专利代理机构 北京金富邦专利事务所有限责任
公司

代理人 蔡志勇 揭玉斌

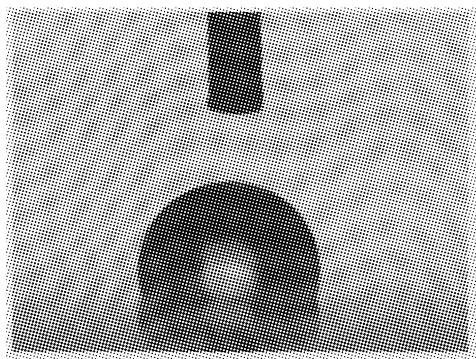
权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 4 页

[54] 发明名称

含活性端基的全氟烷基化合物的制备及其应
用

[57] 摘要

本发明涉及由含羟基的全氟烷基单体 A 与二异
氰酸酯 B 在溶剂和催化剂存在下合成一种含活性端
基的全氟烷基化合物。并将它与含羟基的丙烯酸树
脂配合，得到低表面能涂料组合物，应用在船舶、
潜艇的外壳上，起到减阻防污作用，应用在航空飞
行器发动机上，起到防水防冰的作用，应用于建筑
物外墙上，具有自清洁、防玷污、防涂鸦的作用。

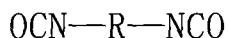


1. 一种含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，由含有羟基的全氟烷基单体 A 与二异氰酸酯 B 在溶剂和催化剂存在下合成；
所述的 A：是具有下面结构的含羟基的全氟烷基单体：



式中 n=6, 8, 10；

所述的 B：是具有下面通式结构的二异氰酸酯：



式中 R 为脂肪、脂环或芳香族的二价基团，包括不少于两个碳的脂肪基团、脂环族基团、单环芳香族基团、稠环芳香族基团以及其他链接基团所连接的非稠环芳香族基团；

所述的 A 和 B 满足：羟基与异氰酸根比为 1: 4；A 和 B 占总投料量的 75~90% 重量百分比。

2. 根据权利要求 1 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，所述的二异氰酸酯是一种或几种组合。

3. 根据权利要求 2 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，所述的二异氰酸酯包括：己二异氰酸酯、二甲苯撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、2, 2, 4—三甲基己烷撑二异氰酸酯、苯二甲撑二异氰酸酯、甲苯环己撑二异氰酸酯、4, 4`—双（异氰酸酯环己基）甲烷、2, 4`—甲苯二异氰

酸酯、4, 4`-二苯甲烷二异氰酸酯、3, 3`—二甲基二苯基甲烷—4, 4`—二异氰酸酯、1, 5—萘二异氰酸酯、多次甲基多苯基多异氰酸酯。

4. 根据权利要求 1 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，所述的溶剂是酯类或强极性溶剂。

5. 根据权利要求 4 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，所述的溶剂是乙酸乙酯、乙酸丁酯或 N-甲基吡咯烷酮、N, N`-二甲基甲酰胺或 N, N`-二甲基乙酰胺，选择其中一种或几种；用量是总投料量的 10-25%重量百分比。

6. 根据权利要求 1 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，所述的催化剂是二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡中任选一种，用量是总投料量的 0.1-3%重量百分比。

7. 根据权利要求 1 的含活性端基的全氟烷基化合物，其特征在于，制备方法是：在惰性气体保护下，将二异氰酸酯在搅拌下溶于有机溶剂体系中，溶解后加入催化剂，分批加入含羟基的全氟烷基单体，反应 2—10 小时，冷却至室温，得到透明的低粘度溶液。

8. 一种低表面能涂料组合物，其特征在于，包括如权利要求 1 的含活性端基的全氟烷基化合物、至少一种含羟基的丙烯酸树脂、适量的稀释剂、颜填料。

9. 根据权利要求 8 的低表面能涂料组合物，其特征在于，所述的含活性端基的全氟烷基化合物与含羟基的丙烯酸树脂的比例是 1: 5~1: 15。

含活性端基的全氟烷基化合物的制备及其应用

技术领域

本发明涉及含氟化合物或组合物，其含有至少一个含氟可重复单元和至少一个含氟端基。本发明同时涉及涂料等方面，其含氟化物组合物可作为涂料组分使用或作为其他活性添加剂使用。添加或使用该氟化物组合物的制品可具有较低的表面能。

背景技术

涂料或活性添加剂主要作用于各种物体表面，起装饰或保护作用。由于长期暴露在外非常容易受到水、灰尘、油污等的污染。减少污物在物体表面存留或使物体表面更易清洁，就需要涂层表面具有较低的表面张力，提高物体表面的自洁性。

在高分子及高分子基材上使用某些氟化物或含氟的组合物，使其具有疏水疏油性等性能，已有广泛的应用。如 Banks 主编的《有机氟化学品及其工业应用》中所提到的。 Philips, R. W 和 Dettre, R. H. 在 1976 年就已公开了氟化物片段 (J. Col. and Interface Sci., 56 (2), 1976)，根据所公开的资料显示，基本上任何含有 C_nF_{2n+1} ($n \geq 6$) 的聚合物、化合物和低聚物都拥有疏水疏油性能。但当 $n \geq 8$ 时，某些氟化物或含氟单体呈现固体蜡状性质，较难溶解，利用困难。

发明内容

本发明的目的之一是提供一种含活性端基的全氟烷基化合物，以及制备方法。

本发明的目的之二是提供包含所述的含活性端基的全氟烷基化合物的低表面能涂料组合物。

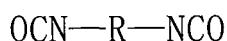
本发明的含活性端基的全氟烷基化合物，是含有羟基的全氟烷基单体 A 与二异氰酸酯 B 在溶剂和催化剂存在下合成的。

所述的 A：是具有下面结构的含羟基的全氟烷基单体：



式中 n=6, 8, 10;

所述的 B：是具有下面通式结构的二异氰酸酯：



式中 R 为脂肪、脂环或芳香族的二价基团，包括不少于两个碳的脂肪基团、脂环族基团、单环芳香族基团、稠环芳香族基团以及其他连接基团所连接的非稠环芳香族基团。

所述的 A 和 B 满足：羟基与异氰酸根比为 1: 4；A 和 B 占总投料量的 75~90% 重量百分比。

所述的二异氰酸酯可以是单一的，也可以是由二种或多种二异氰酸酯组成的混合物。

所述的二异氰酸酯包括：己二异氰酸酯、二甲苯撑二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、2, 2, 4—三甲基己烷撑二异氰酸酯、苯二甲撑二异

氰酸酯、甲苯环己撑二异氰酸酯、4，4`—双（异氰酸酯环己基）甲烷、2，4`—甲苯二异氰酸酯、4，4`—二苯甲烷二异氰酸酯、3，3`—二甲基二苯基甲烷—4，4`—二异氰酸酯、1，5—萘二异氰酸酯、多次甲基多苯基多异氰酸酯。

所述的溶剂可以是酯类或强极性溶剂，例如乙酸乙酯、乙酸丁酯或N-甲基吡咯烷酮、N，N`—二甲基甲酰胺或N，N`—二甲基乙酰胺。最优先是乙酸乙酯或乙酸丁酯中任选一种或两种混合组成的溶剂。用量是总投料量的10—25%重量百分比。

所述的催化剂是二月桂酸二丁基锡或辛酸亚锡中任选一种。用量是总投料量的0.1—3%重量百分比。

所述的含活性端基的全氟烷基化合物按下述方法制备：

在氮气或氩气保护下，将本发明所述的二异氰酸酯在搅拌下溶于有机溶剂体系中。待完全溶解后，加入催化剂。在0—25℃下，分批加入含羟基的全氟烷基单体。反应2—8小时，最佳时间为2—6小时；再在60—80℃下，反应2—10小时，最佳时间为4—8小时。冷却至室温，得到透明的低粘度溶液。

所述的低表面能涂料组合物包括：含活性端基的全氟烷基化合物、至少一种含羟基的丙烯酸树脂（市售产品）、适量的稀释剂、颜填料等。

所述的含活性端基的全氟烷基化合物与含羟基的丙烯酸树脂的比例是1：5~1：15。

所述的稀释剂包括甲苯、二甲苯、丙酮、丁酮中任选一种或两种混合组成的溶剂。用量是总投料量的 10-50%重量百分比。

所述的颜填料是金红石型钛白粉、滑石粉、云母、漂珠、重质碳酸钙、氧化铁红、氧化锌中任选一种或两种，以及两种以上混合组成。

所述的低表面能涂料组合物制备方法：上述物质按照常规制漆方法混合配制，采用刷涂或喷涂等工艺，得到光滑平整的低表面能涂层。

所得到的含活性端基的全氟烷基化合物具有下列综合性能：

- (1) 优良的溶解性能，可溶于常见的有机溶剂和极性溶剂。
- (2) 优良的反应性能，化合物一端为全氟烷基结构，另一端为异氰酸酯结构，可保证化合物具有一个活性反应端基。
- (3) 优越的低表面能，本化合物一端基为全氟链段，该产物与树脂配合后，形成微观“梳”状结构，全氟链段为“梳齿”，可提供优异的疏水性能，水接触角在 100° 以上。
- (4) 优越的持久性，该产物与树脂固化后，全氟链段以化学键形式接入树脂，形成支链，可经溶剂擦拭 600 次后，水接触角基本不变。

本发明得到的含活性端基的全氟烷基化合物与含羟基的丙烯酸树脂配合，可得到具有自清洁、减阻等性能涂层。在国防、工农业生产和日常生活中有着广泛的应用前景。如建筑外墙涂料、减阻防污涂料、防雾防冰涂料等方面有重要的潜在应用。此技术用于室外天线上，可防止积雪沉积从而保证通信质量；用在船、潜艇的外壳上，不但减少水的阻力，

提高航行速度，还能达到防污的功效；用在石油输送管道内壁能防止黏附、堵塞，减少损耗；用于航空飞行器发动机上，起到防水防冰效果；用在纺织品上，还能制成防水、防污的服装等。

附图说明

图 1 是实施例 3 低表面能涂层的表面能水接触角测量效果图。

图 2 是实施例 4 低表面能涂层的表面能水接触角测量效果图。

图 3 是实施例 5 低表面能涂层的表面能水接触角测量效果图。

图 4 是实施例 6 低表面能涂层的表面能水接触角测量效果图。

具体实施方式

下面列举的实施例对本发明进一步说明，但本发明不只限于这些实施例。

实施例 1：含活性端基的全氟烷基化合物的制备

将 60 份甲苯二异氰酸脂溶解于 140 份的乙酸乙酯中，加入 0.5 份二月桂酸二丁基锡，然后加入 800 份全氟烷基乙醇。反应在 0—25℃下搅拌反应 4 小时，再在 60—80℃下搅拌 8 小时。反应物冷却至室温后，得到 1000 份均相液体。

实施例 2：含活性端基的全氟烷基化合物的制备

将 40 份二苯甲烷二异氰酸脂溶解于 200 份的乙酸乙酯中，加入 0.5 份二月桂酸二丁基锡，然后加入 700 份全氟烷基乙醇。反应在 0—25℃下搅拌反应 2 小时，再在 60—80℃下搅拌 6 小时。反应物冷却至室温后，得到 1000 份均相液体。

实施例 3：低表面能涂层的制备

将实施例 1 产物与丙烯酸树脂（牌号 BS2150）配合，按下列步骤制备：

A 组分：将 100 份 BS2150 丙烯酸树脂、60 份颜填料（30 份氧化铁红、20 份氧化锌和 10 份重质碳酸钙）和 60 份稀释剂（50 份二甲苯和 10 份丙酮混合）加入到容器中，在 2000rpm 转速下高速分散 2 小时，当细度为 30~50 μm 时，用 100 目滤网过滤，计量包装；

B 组分为实施例 1 的产物；

将 A、B 组分按重量比为 5：1 均匀混合后，采用喷涂工艺施工，室温固化，固化时间 10 小时以上，得到光滑平整的低表面能涂层。对涂层表面能水接触角测量达到 109°。效果见图 1。该涂料可应用于船舶减阻防污的需要，具有良好的效果。

实施例 4：低表面能涂层的制备

将实施例 1 产物与丙烯酸树脂（牌号 BS9960）配合，按下列步骤制备：

A 组分：将 100 份 BS9960 丙烯酸树脂、70 份颜填料（金红石型钛白粉 10 份氧化铁红、50 份漂珠和 10 份云母）和 60 份稀释剂（50 份甲苯和 10 份丁酮混合）加入到容器中，在 2000rpm 转速下高速分散 3 小时，当细度为 30~50 μm 时，用 100 目滤网过滤，计量包装；

B 组分为实施例 1 产物；

将 A、B 组分按重量比 8: 1 均匀混合后，采用喷涂工艺施工，室温固化，固化时间 10 小时以上，得到光滑平整的低表面能涂层，对涂层表面能水接触角测量达到 107° ；效果见图 2。该涂料可应用于航空飞行器上，起到防水防冰的效果。

实施例 5：低表面能涂层的制备

将实施例 2 产物与丙烯酸树脂（牌号 BS960）配合，按下列步骤制备：

A 组分：将 100 份 BS960 丙烯酸树脂、70 份颜填料（10 份金红石型钛白粉、25 份滑石粉、25 份云母和 10 份重质碳酸钙）和 60 份稀释剂（50 份二甲苯和 10 份丙酮混合）加入到容器中，在 2000rpm 转速下高速分散 3 小时，当细度为 $30\sim50 \mu\text{m}$ 时，用 100 目滤网过滤，计量包装；

B 组分为实施例 2 的产物；

将 A、B 组分按重量比 11: 1 均匀混合后，采用刷涂工艺施工，室温固化，固化时间 12 小时以上，得到光滑平整的低表面能涂层，对涂层表面能水接触角测量达到 105° 。效果见图 3。该涂料可应用于室外天线罩上，可防止积雪堆积，从而保证通信质量。

实施例 6：低表面能涂层的制备

将实施例 2 的产物与丙烯酸树脂（牌号 BS985）配合，按下列步骤制备：

A 组分：将 100 份 BS985 丙烯酸树脂、75 份颜填料（25 份滑石粉、25 份云母和 25 份重质碳酸钙）和 60 份稀释剂（50 份甲苯和 10 份丁酮混合）加入到容器中，在 2000rpm 转速下高速分散 4 小时，当细度为 30~50 μm 时，用 100 目滤网过滤，计量包装；

B 组分：为实施例 2 的产物；

将 A、B 组分按重量比 10:1 均匀混合后，采用刷涂工艺施工，室温固化，固化时间 24 小时以上，得到光滑平整的低表面能涂层。对涂层表面能水接触角测量达到 100 $^{\circ}$ ；效果见图 4。该涂料可应用于建筑外墙涂料上，防涂鸦、保持建筑的清洁和美观。

实施例 7：

对实施例 4、5 中的涂层进行耐擦拭实验，经有机溶剂 600 次擦拭后，水接触角不变。

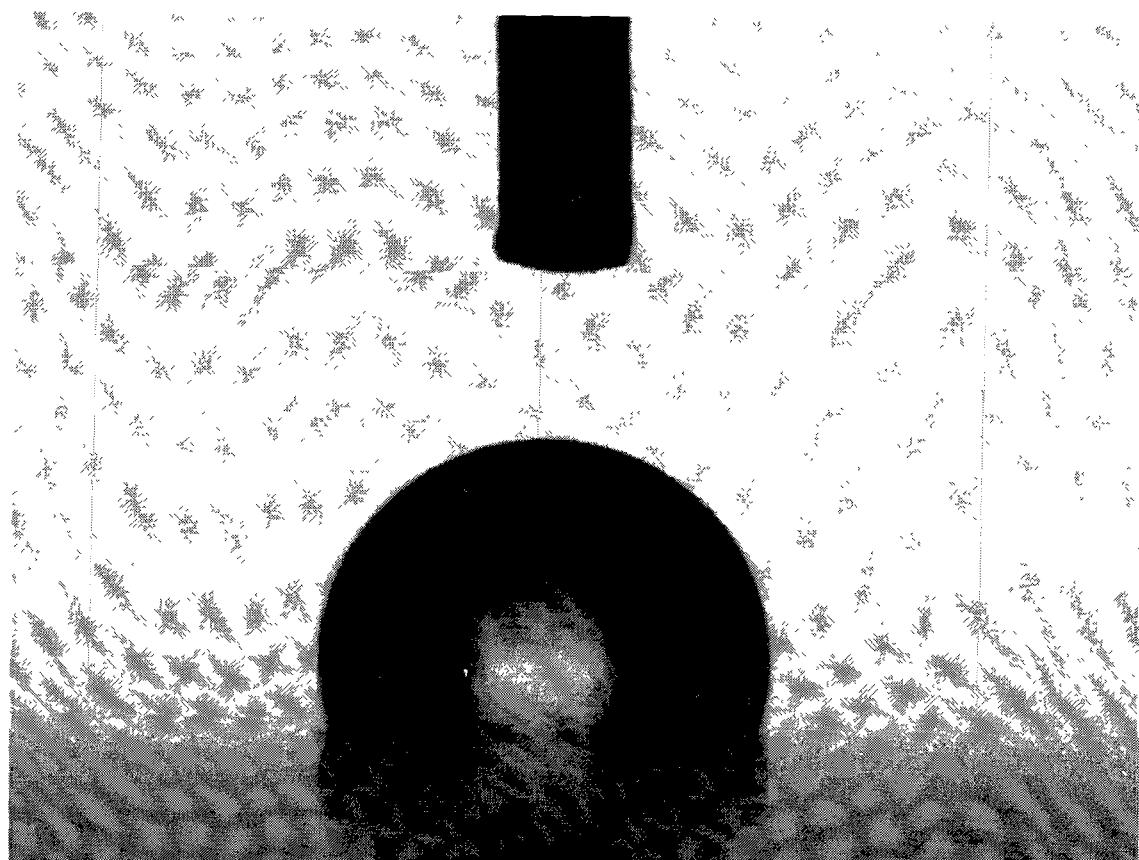


图 1

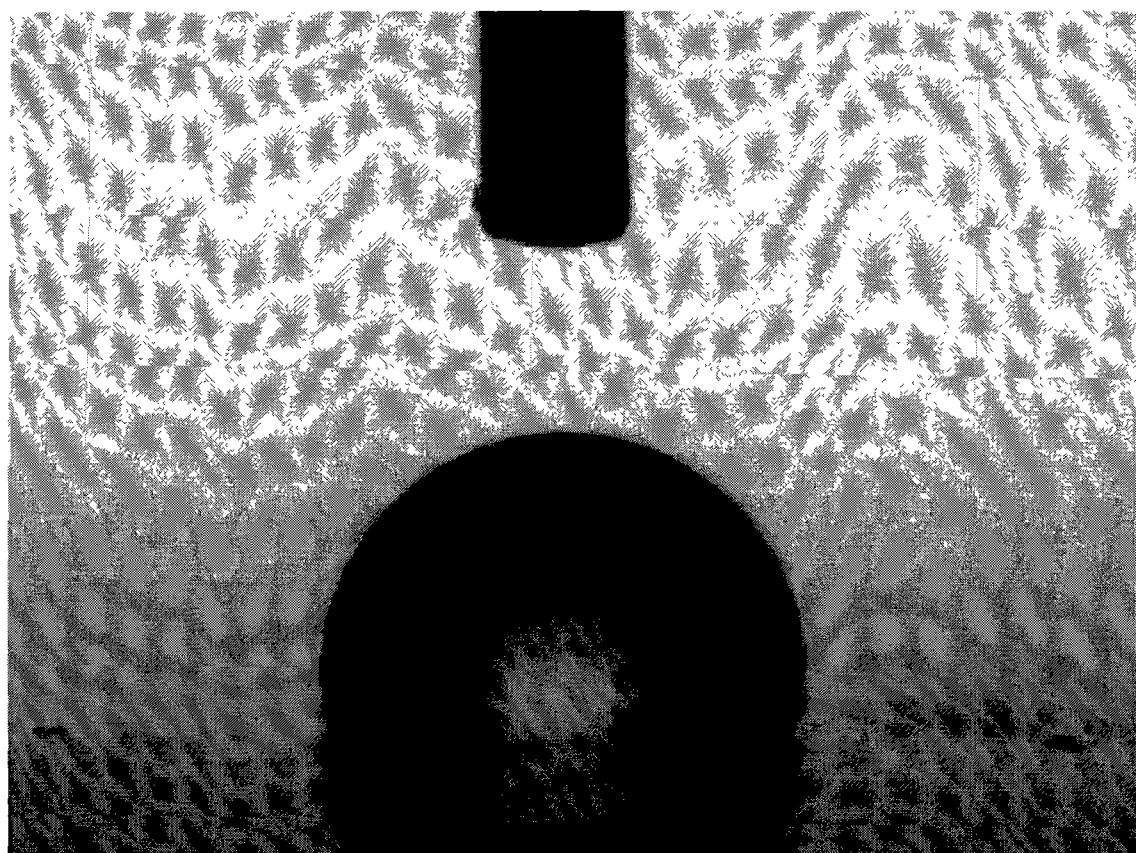


图 2

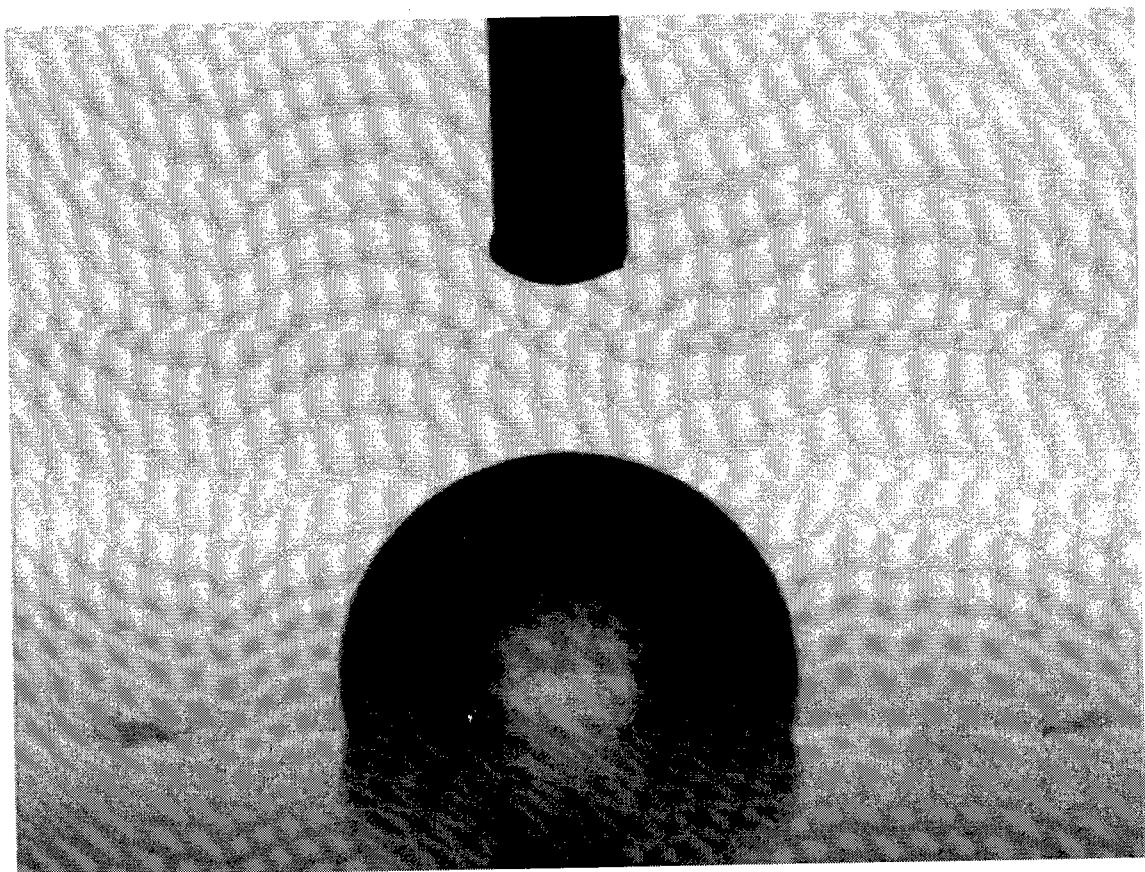


图 3

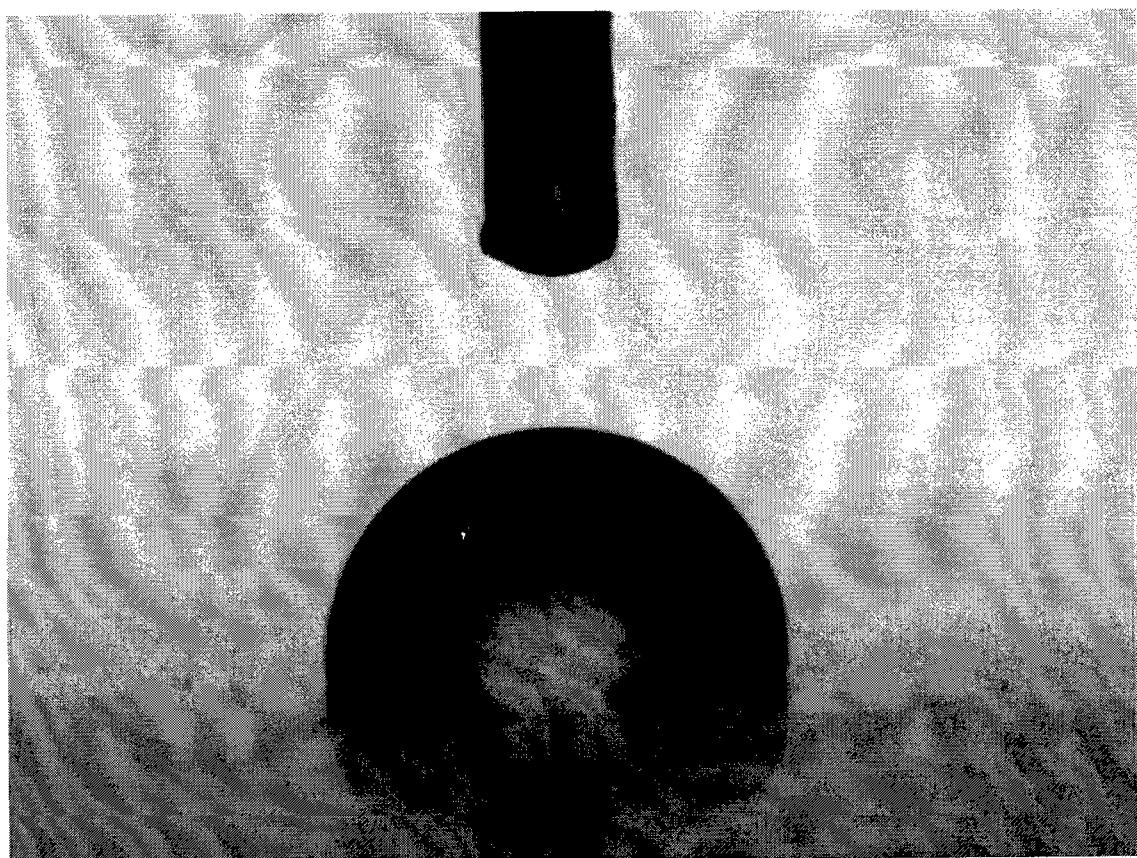


图 4