

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02142797.6

[51] Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 77/00 (2006.01)

C08L 67/00 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 4 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1249149C

[22] 申请日 2002.9.17 [21] 申请号 02142797.6

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 25 [33] JP [31] 2001 - 291802

[71] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岛田丰通 多田雅子 前川隆茂

审查员 曹敏芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 陈剑华

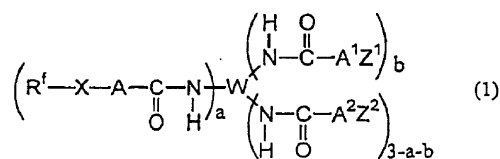
权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

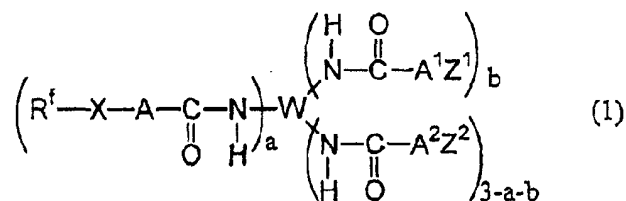
拒水拒油组合物及其成形产品

[57] 摘要

包含作为必要组分的具有以下结构式(1)的化合物和热塑料聚合物的拒水拒油组合物: 其中, 结构式(1)中的符号具有如下含义:  $R^f$ :  $C_{1-20}$  的聚氟代烷基,  $X$ :  $(CH_2)_m$ , 式中  $m$  是 1 - 10 的整数,  $A$ ,  $A^1$ ,  $A^2$ : 各自独立地表示 O, S 或  $N(Z^3)$ , 式中  $Z^3$  是氢原子或烷基,  $Z^1$ : 十八烷基,  $Z^2$ : 烷基, 或至少有一个氢原子被取代的烷基,  $W$ : 三价有机基团, 及  $a$ ,  $b$ : 各自独立地表示 1 或 2, 其条件为  $a + b$  为 2 或 3。



1. 一种拒水拒油组合物，它包含作为必要组分的具有以下结构式(1)的化合物和热塑性聚合物：



5

其中，结构式(1)中的符号具有如下含义：

$R^f$ ： $C_{1-20}$ 的聚氟代烷基，

$X$ ： $(CH_2)_m$ ，式中  $m$  是 1-10 的整数，

$A, A^1, A^2$ ：各自独立地表示 O, S 或 N ( $Z^3$ )，式中  $Z^3$  是氢原子或烷基，

10

$Z^1$ ：十八烷基，

$Z^2$ ：烷基，或至少有一个氢原子被取代的烷基，

$W$ ：有三个-NCO基团从己二异氰酸酯的缩二脲改性产品、三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯的加成物、三羟甲基丙烷和己二异氰酸酯的加成物、或者甲苯二异氰酸酯、己二异氰酸酯或异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲酸酯改性产品中除去的三价有机残基，及

15

$a, b$ ：各自独立地表示 1 或 2，其条件为  $a+b$  为 2 或 3。

2. 根据权利要求 1 所述的拒水拒油组合物，其特征在于：化合物中的  $A, A^1$  和  $A^2$  均为 o。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的拒水拒油组合物，其特征在于：上述化合物中的  $A^2 - Z^2$  是 2,3-环氧丙氧基、2-氰基乙氧基、2-硝基乙氧基、2-羟基乙氧基、羟甲基氨基、2-羟基乙氨基、吡丙啉基、二(2-羟基乙基)氨基或 2-(2,3-环氧丙氧基)乙氨基。

20

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的拒水拒油组合物，其特征在于：上述热塑性聚合物是聚烯烃、聚酰胺、聚酯或聚氨酯。

25

5. 一种成形产品，它由如权利要求 1、2、3 或 4 所述的拒水拒油组合物制成。

## 拒水拒油组合物及其成形产品

5

## 技术领域

本发明涉及包含具有聚氟烷基的特定化合物和热塑料聚合物的拒水拒油组合物，和由该组合物制造的成型产品如膜或纤维。

## 背景技术

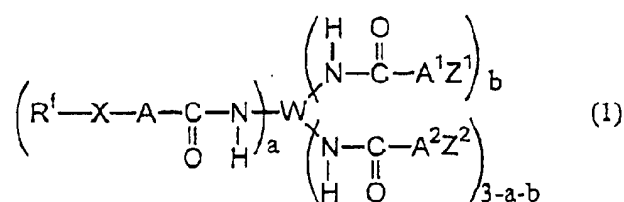
10 作为具有拒水拒油性能的成形产品如膜或纤维和用于制造该产品的组合物，已知例如，包括含有氟代脂肪族基团的哌嗪化合物和热塑料聚合物的组合物，和由该组合物制造的成形产品（JP-A-6-184354）；或者包括含有氟代脂肪族基团的氨基醇和热塑料聚合物的组合物，和由该组合物制造的成形产品（JP-A-6-200073）。

可是，使用这些常规的拒水拒油组合物，拒水拒油性能不足，所以期望能提供具有更好的拒水拒油性能的组合物。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种具有极好的拒水拒油性能的拒水拒油组合物，和包含该组合物的拒水拒油性能极好的成形产品。

20 本发明用于解决上述问题，并提供一种包含作为必要组分的具有以下结构式（1）的化合物（下文也称为化合物 1，且其它化合物的叫法也相同）和热塑料聚合物的拒水拒油组合物：



其中，结构式（1）中的符号具有如下含义：

- 25  $R^f$ :  $C_{1-20}$  的聚氟代烷基，  
 $X$ :  $(CH_2)_m$ ，式中  $m$  是 1-10 的整数，  
 $A, A^1, A^2$ : 各自独立地表示 O, S 或 N ( $Z^3$ )，式中  $Z^3$  是氢原子或烷基，

$Z^1$ : 十八烷基,

$Z^2$ : 烷基, 或至少有一个氢原子被取代的烷基,

W: 三价有机基团, 及

a, b: 各自独立地表示 1 或 2, 其条件为  $a+b$  为 2 或 3。

5 此外, 本发明还提供由该拒水拒油组合物制造的成形产品。

### 具体实施方式

以下, 将参照较佳实施方式对本发明进行详细的描述。

在此说明书中,  $R^f$  基团表示聚氟代烷基。

10 在化合物 1 中,  $R^f$  是  $C_{1-20}$  直链或支链  $R^f$  基团。

$R^f$  基团的碳原子数最好是 4-20, 特别好的为 4-16。如果  $R^f$  基团的碳原子数在上述范围之内, 则化合物 1 的拒水拒油性能极好, 优选该化合物。

当用公式  $[(R^f \text{ 基团中的氟原子数}) / (\text{具有与 } R^f \text{ 基团同样多的碳原子数的烷基中所含的氢原子数})] \times 100(\%)$  表示时,  $R^f$  基团中的氟原子数最好至少为 60%,

15 特别好的至少为 80%。

除了氟原子之外,  $R^f$  基团还可含有卤素原子。优选氯原子作为这样的卤素原子。此外, 在  $R^f$  基团的碳-碳键之间, 可插入醚的氧原子或硫醚的硫原子。

$R^f$  基团的末端部分的结构可以是, 例如,  $-CF_3$ ,  $-CH_2H$ ,  $-CFH_2$  或  $-CF_2Cl$ , 特别优选  $-CF_3$ 。

20 优选直链基团、特别优选全氟烷基(下文也称为  $R^f$  基团)作为  $R^f$  基团, 因为化合物 1 由此具有极好的拒水拒油性能。在化合物 1 中, X 是  $-(CH_2)_m-$ , 式中 m 是 1-10 的一个整数。此外, A,  $A^1$  和  $A^2$  各自为  $-O-$ 、 $-S-$  或  $-N(Z^3)-$ , 式中  $Z^3$  为氢原子或烷基。A 最好是  $-O-$ 。

作为化合物 1 中的  $R^f-X-A-$ , 最好可以提及以下具体的例子。

25  $F(CF_2)_4(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_6(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{12}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{14}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{16}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{18}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_{20}(CH_2)_2O-$ ,  $F(CF_2)_8(CH_2)_3O-$ ,  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_3O-$ ,  $F(CF_2)_{12}(CH_2)_3O-$ ,  $F(CF_2)_4(CH_2)_4O-$ ,  $F(CF_2)_6(CH_2)_4O-$ ,  $F(CF_2)_8(CH_2)_6O-$ ,  $F(CF_2)_{10}(CH_2)_6O-$ ,  $F(CF_2)_4(CH_2)_2S-$ ,  $H(CF_2)_{12}(CH_2)_3O-$ 。

30 在化合物 1 中,  $A^1$  最好是  $-O-$  或  $-S-$ 。此外,  $Z^1$  是十八烷基, 且特别优选

直链十八烷基，因为它的拒水性能极强。

在化合物 1 中， $A^2$  最好是  $-O-$  或  $-N(Z^3)-$ 。 $Z^3$  最好是氢原子或  $C_{1-3}$  烷基，因为由此合成化合物 1 较简单。此外， $Z^2$  是烷基，或至少有一个氢原子被取代的烷基。 $Z^2$  最好是有至少为 1 的碳原子数的取代烷基。

- 5 在化合物 1 中， $-A^2-Z^2$  最好是烷氧基、取代的烷氧基、单-或二-烷基氨基或者取代的烷基氨基。特别优选取代的烷氧基或取代的氨基。取代的烷氧基最好可以是 2,3-环氧丙氧基、2-氰基乙氧基、2-硝基乙氧基或 2-羟基乙氧基。取代的氨基最好可以是羟甲氨基、2-羟乙氨基、吡丙啉基、二(2-羟乙基)氨基或 2-(2,3-环氧丙氧基)乙基氨基。

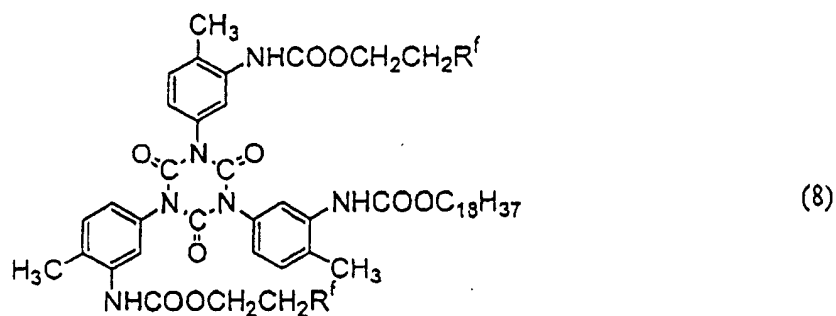
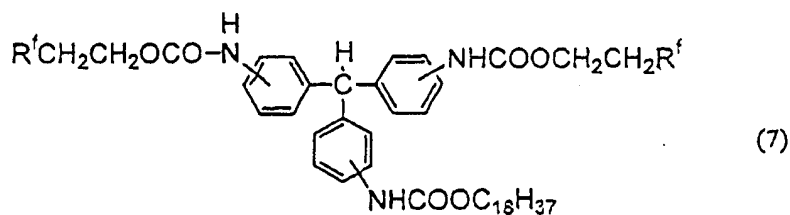
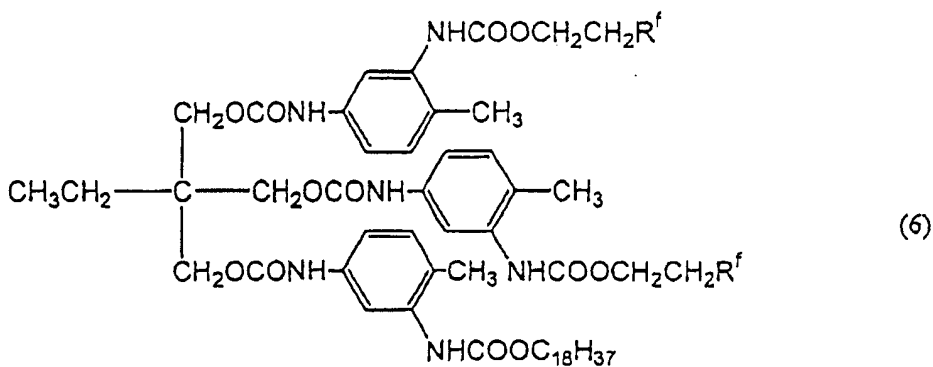
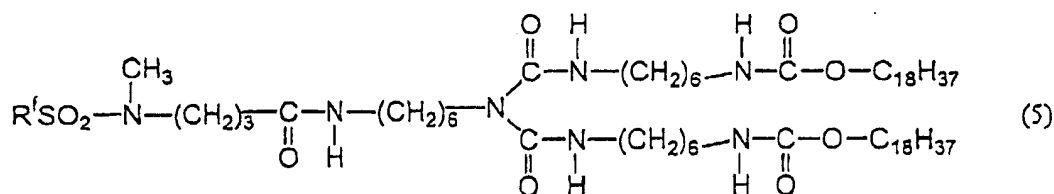
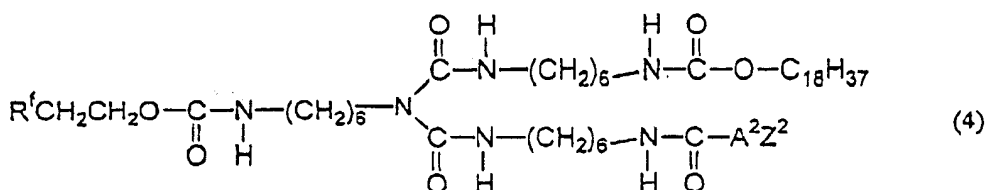
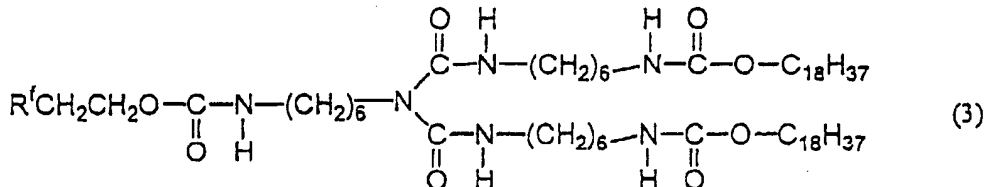
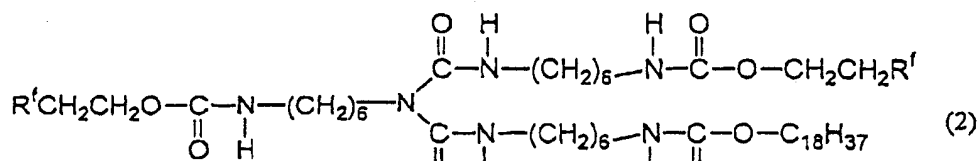
- 10 在化合物 1 中，W 是有三个  $-NCO$  基团从三官能异氰酸酯化合物中除去的三价有机残基。

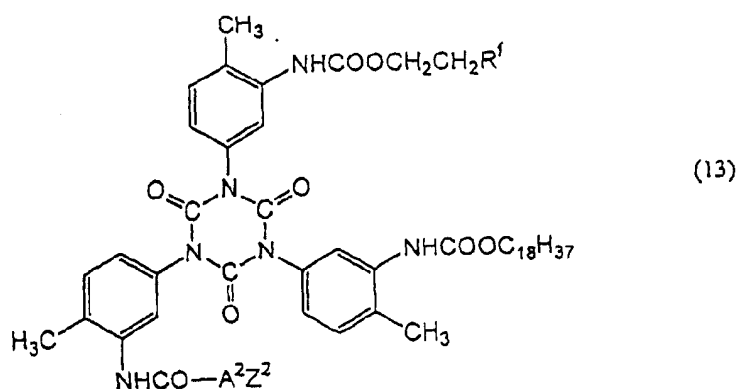
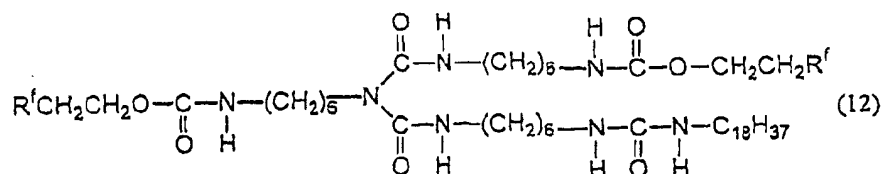
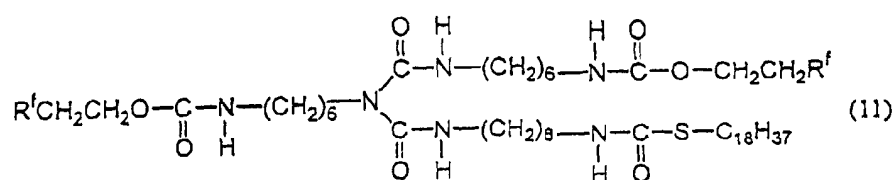
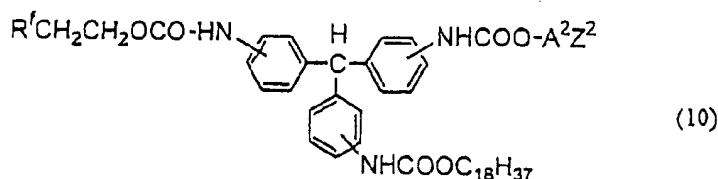
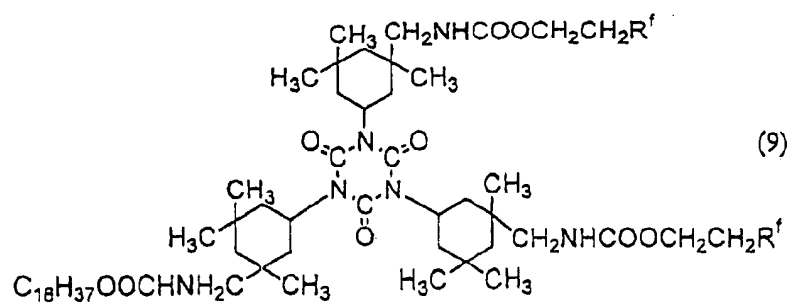
作为三官能异氰酸酯化合物，例如可以是，己二异氰酸酯（下文称为 HDI）的缩二脲改性产品、三羟甲基丙烷和甲苯二异氰酸酯（下文称为 TDI）的加成物、三羟甲基丙烷和 HDI 的加成物、或者 TDI、HDI 或异佛尔酮二异氰酸酯的异氰脲

- 15 酸酯改性产品。

此外，a 和 b 各自互相独立，为 1 或 2。

化合物 1 可由  $R^f-X-A-H$  和  $Z^1-A^1-H$ ，视需要，再加入  $Z^2-A^2-H$  与上述三官能异氰酸酯化合物反应来合成。作为化合物 1，优先提及以下具体的例子。





5

在本发明的拒水拒油组合物中，化合物 1 可以是一种类型、或者两种或多种类型。此时， $\text{R}^f$ 基团可以是一种类型、或者两种或多种类型。

拒水拒油组合物中的化合物 1 的含量最好为 100 - 10,000ppm。

在本发明中，热塑料聚合物最好可以是，聚酰胺如尼龙 6 或尼龙 66、聚酯如聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃如聚乙烯或聚丙烯、或者聚氨酯。

通过以粉末状或颗粒状形式混合化合物 1 和热塑料聚合物来制备本发明的拒水拒油组合物。该混合可一步完成，也可通过母料所谓的母炼胶以两步完成。此外，

化合物 1 在溶剂中处于溶解或分散状态时,可将其干燥以除去溶剂,然后与热塑料聚合物混合。混合最好进行至均匀。

可将所得的拒水拒油组合物融熔挤出，以制造成形产品如膜或纤维。在融熔挤出之后，为了进一步增进拒水拒油性能，可使膜或纤维退火。退火最好在不高于热塑料聚合物的熔点的温度下进行几十秒钟至几分钟。

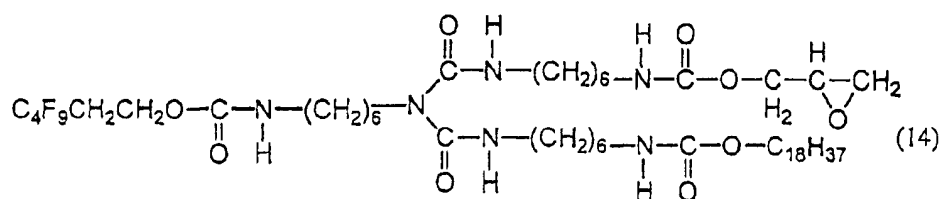
以下，将参照制备例（实施例 1-3）、操作例（实施例 4-6）和比较例（实施例 7）进一步详细描述本发明。但是，应该明白本发明并不仅限于这些具体的实施例。

## 10 实施例 1

向内部容量为 1l 且配备了滴液漏斗、温度计、冷凝器和搅拌器的四颈烧瓶中装入 96g HDI 的缩二脲改性产品（分子量：478）、0.05g 二月桂酸二丁基锡和 100g 甲基异丁基酮（下文称为 MIBK），开始搅拌。

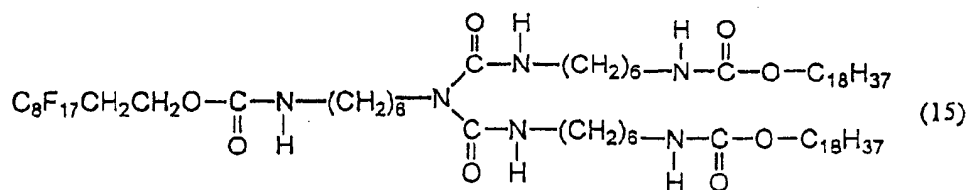
然后，将上述烧瓶中的空气用干燥的氮气置换，接着，在维持烧瓶中的液体温度为 80℃ 的同时，在 1 小时内将 54g 十八醇（分子量：270）、15g 缩水甘油（分子量：74）和 53g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ （分子量：264）通过滴液漏斗滴加至烧瓶中，并且继续搅拌 3 小时。

反应完成后, MIBK 经蒸馏除去。HDI 的缩二脲改性产品的转化率为 100%。从红外吸收光谱和 NMR 的分析结果来看, 可以确定得到 216g 具有以下结构式(14)的化合物。



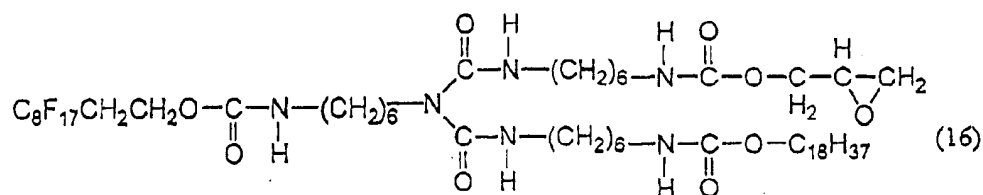
## 实施例 2

用与实施例 1 中同样的方法制备以下化合物 (15)，除了在实施例 1 中，使  
25 用 108g 十八醇而不用缩水甘油，并用 93g  $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$  (分子量: 464) 代替  
53g  $C_4F_9CH_2CH_2OH$  之外。



### 实施例 3

用与实施例 1 中同样的方法制备以下化合物(16),除了用 93g  $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  (分子量: 464) 代替 53g  $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  之外。



### 实施例 4

混合 1 质量份的化合物 14 和 99 质量份的聚丙烯树脂颗粒(熔体流动速率: 800)。然后, 将 50g 混合物装入捏合机中, 并在 200°C 混合 5 分钟, 用压力成形机制备膜。

接着, 测量十六烷(下文称为 HD)、水和异丙醇(下文称为 IPA)与膜表面的接触角, 并且评价拒水性能和拒油性能。结果示于表 1。

此外, 在 120°C 使上述膜退火 10 分钟, 然后用同样的方法测定和评价接触角。

### 实施例 5 和 6

除了用化合物 15 或化合物 16 代替化合物 14 之外, 使用与实施例 4 中同样的方法测定和评价接触角。

### 实施例 7

只使用聚丙烯树脂颗粒, 用与实施例 4 同样的方法进行评价。

表 1

| 实施例 | 起始阶段 |      |     | 退火后 |      |     |
|-----|------|------|-----|-----|------|-----|
|     | HD   | 水    | IPA | HD  | 水    | IPA |
| 4   | 50°  | 110° | 35° | 58° | 114° | 52° |
| 5   | 58°  | 120° | 40° | 67° | 123° | 57° |
| 6   | 60°  | 122° | 45° | 68° | 123° | 58° |
| 7   | 0°   | 104° | 0°  | 0°  | 104° | 0°  |

本发明的拒水拒油组合物有极好的拒水拒油性能，并且含有该组合物的成形产品如膜或纤维也有极好的拒水拒油性能。

- 5 于 2001 年 9 月 25 日提交的日本专利申请 No. 2001-291802 的全部公开内容（包括说明书、权利要求书和摘要）在本文中引入作为参考。