

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 77/385

C08L 83/08

C09K 3/00 C09D 5/00

C09D183/08 D06M 15/657

C09K 3/10

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 95193303.5

[45]授权公告日 2001 年 8 月 15 日

[11]授权公告号 CN 1069665C

[22]申请日 1995.5.25 [24]颁证日 2001.6.23

[21]申请号 95193303.5

[30]优先权

[32]1994.5.30 [33]JP [31]117263/1994

[86]国际申请 PCT/JP95/01008 1995.5.25

[87]国际公布 WO95/33001 日 1995.12.7

[85]进入国家阶段日期 1996.11.27

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪

[72]发明人 山口史彦 大塚达也 山名雅之

柏木正人 坂下浩敏

[56]参考文献

CN1074697A 1993.7.28 C09J183/04

JP4-089865A 1992.3.24 C08L83/08

JP5-247214A 1993.5.24 C08G77/385

审查员 刘 亚

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 段承恩

权利要求书 2 页 说明书 55 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 氟硅氧烷化合物及含有该化合物的组合物

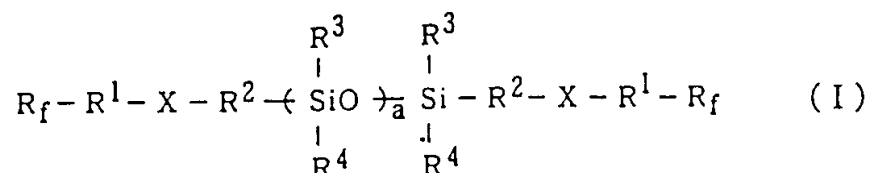
[57]摘要

一种在其分子中具有至少 2 个羟基的新氟硅氧烷化合物以及含有该化合物与常用固化剂的固化性组合物,该化合物适用于润滑剂和纤维用处理剂,而该固化性组合物适用于脱膜剂、防水防油剂、防污性涂覆剂、非粘着性涂覆剂、光学用涂覆剂和密封剂。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

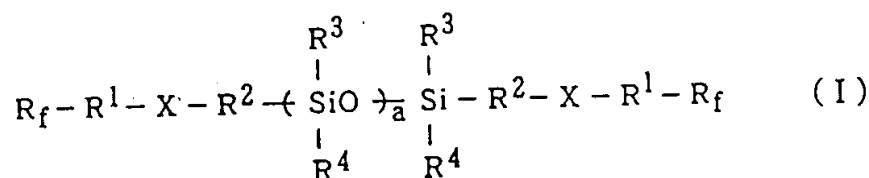
1. 一种由通式 (I) 表示的, 在其分子中具有至少 2 个羟基的氟硅氧烷化合物, 所说通式 (I) 为:



式中, R_f 是碳原子数 4~20 的全氟烷基, 其中氟原子的一部分可以被氯原子、氢原子或被两者所取代; R^1 是碳原子数 1~5 的亚烷基或碳原子数 2~5 的羟基亚烷基; R^2 是碳原子数 1~12 的亚烷基、碳原子数 2~50 的氧化烯基或碳原子数 3~15 的羟基亚烷基; R^3 和 R^4 可以相同或不同地表示碳原子数 1~4 的烷基、苯基或碳原子数 1~3 的氟代烷基中的至少一种; X 是氧原子、硫原子、NH 或 CO_2 ; a 是 5~1000 的整数; 但是 R^1 或 R^2 中至少有一个是上述的羟基亚烷基。

2. 一种含有由通式 (I) 表示的, 在其分子中具有至少 2 个羟基的氟硅氧烷化合物中的 1 种或 2 种以上与由通式 (III) 表示的化合物中的 1 种或 2 种以上的固化性氟硅氧烷组合物,

所说通式 (I) 为:



式中, R_f 是碳原子数 4~20 的全氟烷基, 其中氟原子的一部分可以被氯原子、氢原子或被两者所取代; R^1 是碳原子数 1~5 的亚烷基或碳原子数 2~5 的羟基亚烷基; R^2 是碳原子数 1~12 的亚烷基、碳原子数 2~50 的氧化烯基或碳原子数 3~15 的羟基亚烷基; R^3 和 R^4 可以相同或不同地表示碳原子数 1~4 的烷基、苯基或碳原子数 1~3 的氟代烷基中的至少一种; X 是氧原子、硫原子、NH 或 CO_2 ; a 是 5~1000 的

整数；但是 R^1 或 R^2 中至少有一个是上述的羟基亚烷基，

所说通式 (III) 为：



式中， R^1 是烷基、氟代烷基、链烯基或苯基； a 是 0 或 1； Z 是卤素原子、烷氧基、酰氧基、酮肟基、链烯氧基、氨基或酰胺基中的 1 种或 2 种以上。

3. 由权利要求 1 所述的氟硅氧烷化合物制成的润滑剂。
4. 由权利要求 1 所述的氟硅氧烷化合物制成的纤维用处理剂。
5. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的脱膜剂。
6. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的防水防油剂。
7. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的防污性涂覆剂。
8. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的非粘着性涂覆剂。
9. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的光学用涂覆剂。
10. 由权利要求 2 所述的固化性氟硅氧烷组合物制成的密封剂。

说明书

氟硅氧烷化合物及含有该化合物的组合物

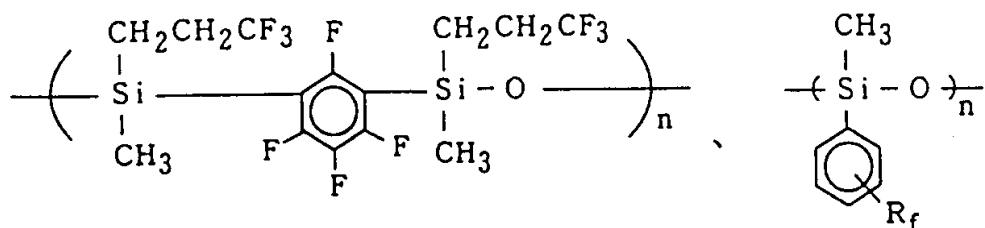
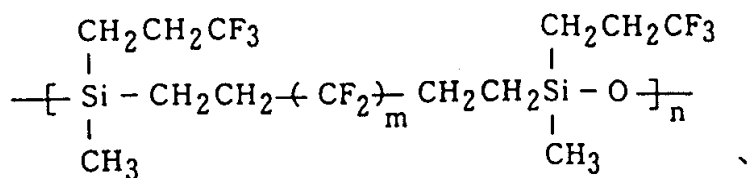
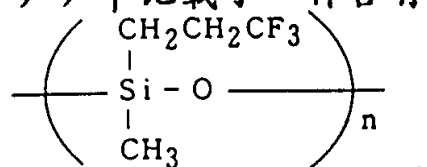
技术领域

本发明涉及一种新的氟硅氧烷化合物及固化性氟硅氧烷组合物。进而涉及含有该氟硅氧烷化合物或其组合物的润滑剂、纤维用处理剂、脱膜剂、防水防油剂、防污性涂覆剂、非粘着性涂覆剂、光学用涂覆剂、密封剂。

背景技术

过去，以硅氧烷聚合物作为主成分的固化性组合物已知多数都是由表面张力较低，因此具有防水防油性、脱膜性等性能。其中，为了进一步提高其防水防油性、脱膜性等特性的目的而利用氟硅氧烷聚合物的研究也正在进行。

例如《シリコンハンドブック》559 - 592 页（日刊工业新闻社发行（1990））中记载了一种含有



等结构的氟硅氧烷聚合物。然而，含有这些氟硅氧烷聚合物的固化

性组合物的防水性、防油性等的性能不够好。而且，用于获得这些氟硅氧烷聚合物的制造工序复杂而且费用高。

另外，例如在特开平 5 - 3019 63 号公报、特开平 5 - 302034 号公报中公开了一种防水防油性好的固化性氟硅氧烷聚合物组合物，但是这种氟硅氧烷聚合物，如果不使用特殊的含氟化合物作为固化剂，则其相容性差，固化不充分，不能获得满意的性能。

另一方面，在使用上述特殊固化剂的情况下，则作为组合物的成本过高。

另外，也有人正在研究将一种含有全氟烷基的硅烷系偶合剂添加进固化性硅氧烷组合物中以提高其防水性、防油性、脱膜性等，但是，或者是由于其相容性差而不能获得均一的固化膜，或者，在相容性好的情况下，其防水性、防油性、脱膜性等不够好，因此不能令人满意。

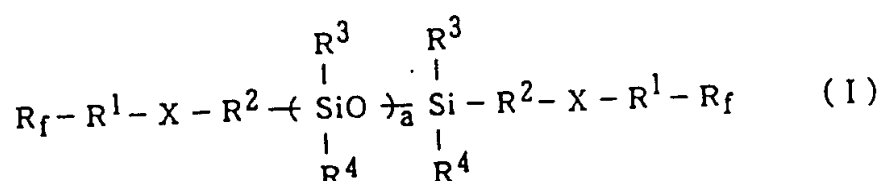
现有的固化性氟硅氧烷聚合物组合物由于具有以上的缺点，因此其用途有限。

本发明的目的是要提供一种能够克服上述缺点的固化性聚硅氧烷组合物，也就是一种可以使用普通的固化剂，因此价格低廉，并且在固化后能够形成一种具有低表面张力（高防水性、高防油性、非粘着性等）的固化膜的固化性氟硅氧烷聚合物组合物，以及以其为主剂的新氟硅氧烷化合物。

另一个目的是提供含有新氟硅氧烷化合物的固化性氟硅氧烷聚合物组合物的各种用途。

本发明的公开

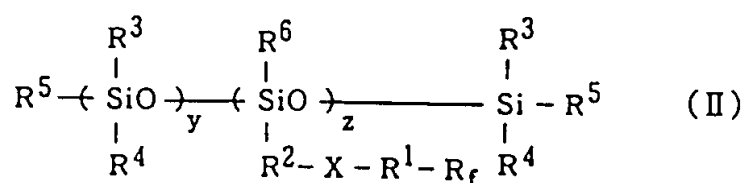
也就是说，本发明涉及一种以通式（I）表示的，在其分子中具有至少 2 个羟基的氟硅氧烷化合物（以下称为氟硅氧烷化合物（1）），所说通式（I）为：



（式中， R_f 是碳原子数 4 ~ 20 的全氟烷基，其中氟原子的一部分可以被

氯原子、氢原子或被两者所取代； R^1 是碳原子数1~5的亚烷基或碳原子数2~5的羟基亚烷基； R^2 是碳原子数1~12的亚烷基、碳原子数2~50的氧化烯基或碳原子数3~15的羟基亚烷基； R^3 和 R^4 可以相同或不同地表示碳原子数1~4的烷基、苯基或碳原子数1~3的氯代烷基中的至少一种；X是氧原子、硫原子、NH或 CO_2 ；a是5~1000的整数；但是 R^1 或 R^2 中至少有一个是上述的羟基亚烷基）。

另外，本发明涉及一种由通式（II）表示的氟硅氧烷化合物（以下称为氟硅氧烷化合物（II）），所说通式（II）为：



（式中， R_f 是碳原子数4~20的全氟烷基，其中氟原子的一部分可以被氯原子、氢原子或被两者所取代； R^1 是碳原子数1~5的亚烷基或碳原子数2~5的羟基亚烷基； R^2 是碳原子数1~12的亚烷基、碳原子数2~50的氧化烯基或碳原子数3~15的羟基亚烷基； R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以相同或不同地表示碳原子数1~4的烷基、苯基或碳原子数1~3的氯代烷基中的至少一种；X是氧原子、硫原子、NH或 CO_2 ；Y和Z都是整数，其合计量为5~1000的整数；Y/Z为0.5~200的范围；但是，Z为2以上， R^1 或 R^2 中至少有一个是上述的羟基亚烷基）。

另外，本发明涉及一种含有由上述氟硅氧烷化合物（I）的1种或2种以上和由通式（III）表示的化合物的1种或2种以上的固化性氟硅氧烷组合物（以下称为：“固化性氟硅氧烷组合物（I）”），所说通式（III）为：



（式中， R^7 是烷基、氯代烷基、链烯基或苯基；a是0或1；Z是卤素原子、烷氧基、酰氧基、酮基、链烯氧基、氨基或酰胺基中的1种或2种以上）。

另外，本发明还涉及一种含有上述氟硅氧烷化合物（II）的1种或2种以上和由上述通式（III）表示的化合物的1种或2种以上的固化性

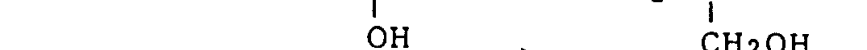
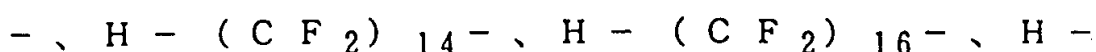
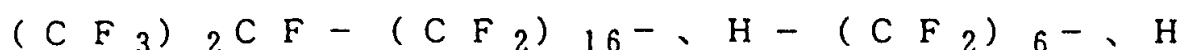
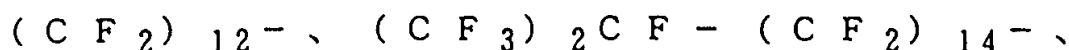
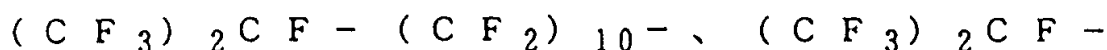
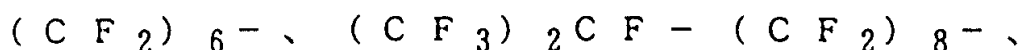
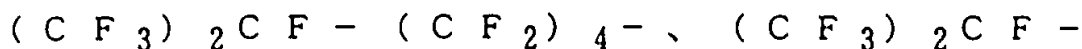
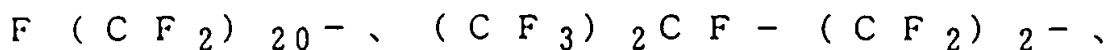
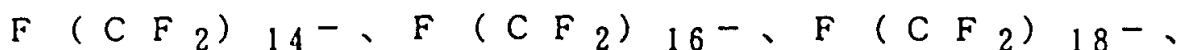
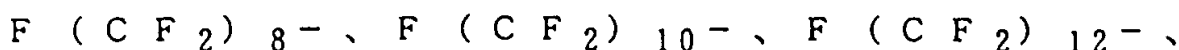
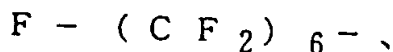
氟硅氧烷组合物（以下称为固化性氟硅氧烷组合物（II））。

且，本发明还涉及一种含有上述氟硅氧烷化合物（I）或（II）的润滑剂和纤维用处理剂。

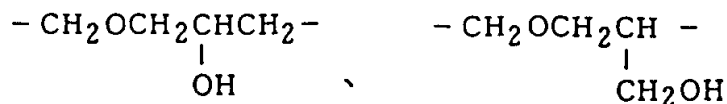
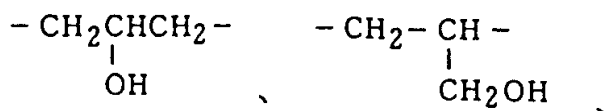
再有，本发明还涉及一种含有上述固化性氟硅氧烷组合物（I）或（II）的脱膜剂、防水防油剂、防污性涂覆剂、非粘着性涂覆剂、光学用涂覆剂和密封剂。

用于实施发明的最佳方案

本发明的氟硅氧烷化合物（I）由上述的通式（I）表示。在所說的通式（I）中，作为 R_f ，例如优选为： $F-(CH_2)_b-$ （ $b=4\sim 20$ 的整数）、 $(CF_3)_2CF-(CF_2)_c-$ （ $c=2\sim 16$ 的整数）、 $H-(CH_2)_d-$ （ $d=4\sim 20$ 的整数），作为其具体例子，可以举出：

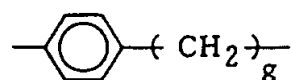


作为 R^1 ，例如可以举出： $-(CH_2)_e-$ （ $e=1\sim 5$ 的整数）的亚烷基；

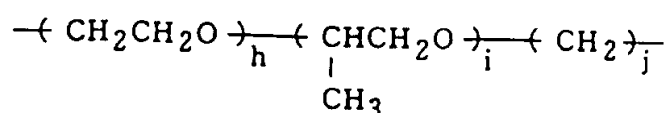


等羟基亚烷基。

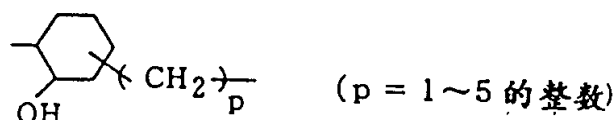
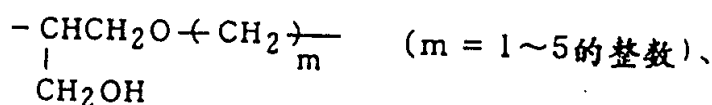
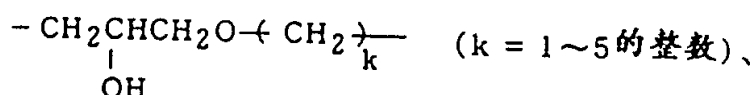
作为 R^2 ，例如优选是： $-(CH_2)_f-$ ($f=1 \sim 12$ 的整数) 或含有



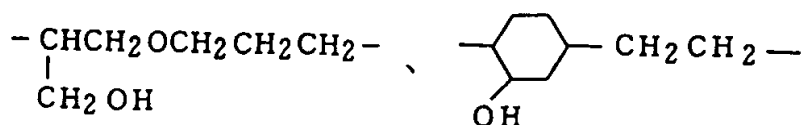
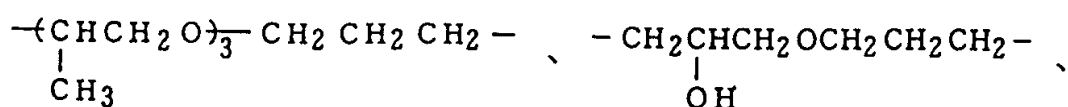
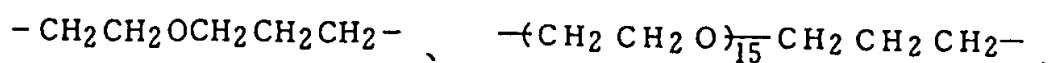
($g = 1 \sim 5$ 的整数) 等亚烷基的二价有机基团；



($h=0$ 或 $1 \sim 15$ 的整数, $i=0$ 或 $1 \sim 15$ 的整数, $j = 1 \sim 10$ 的整数) 等氧化烯基；



等羟基亚烷基，作为其具体例子，可以举出：

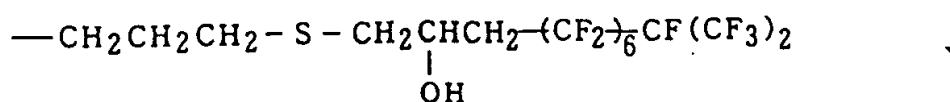
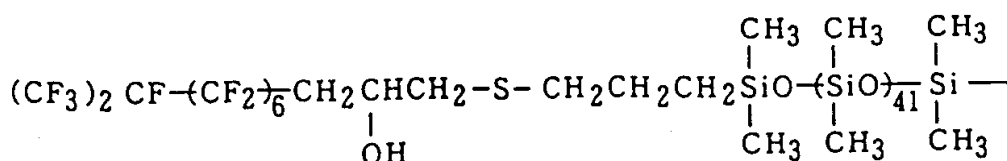
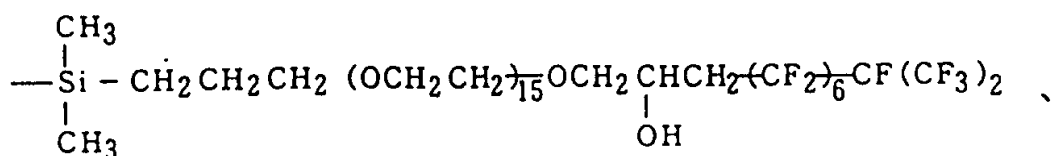
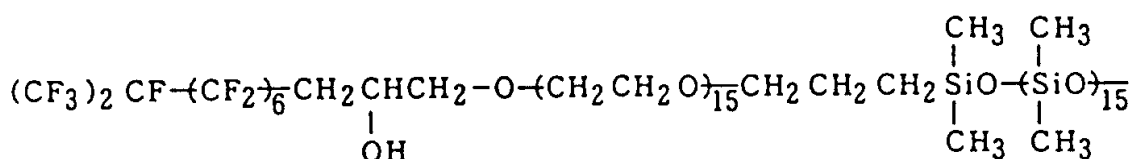
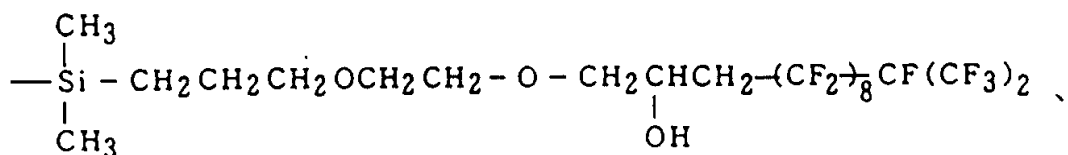
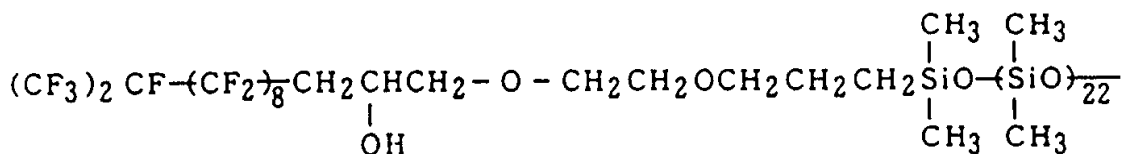
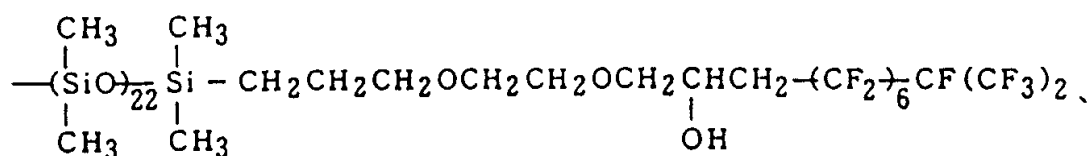
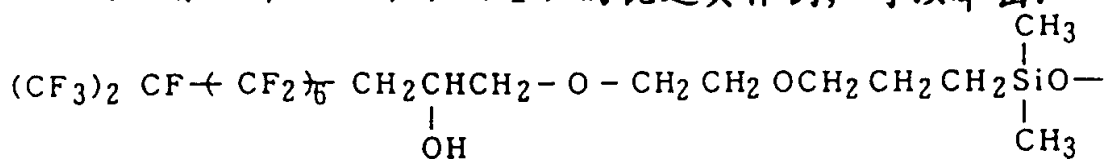


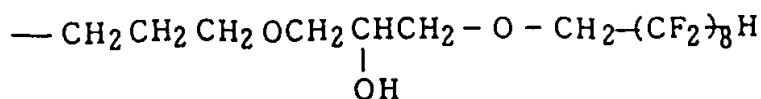
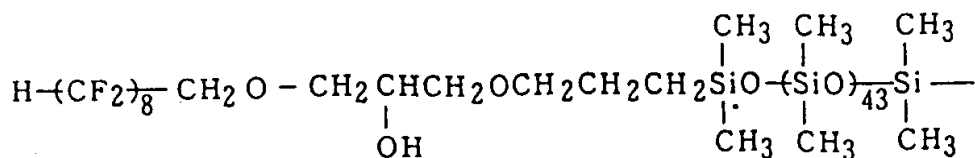
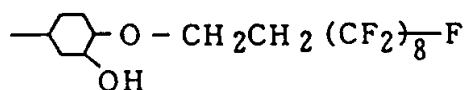
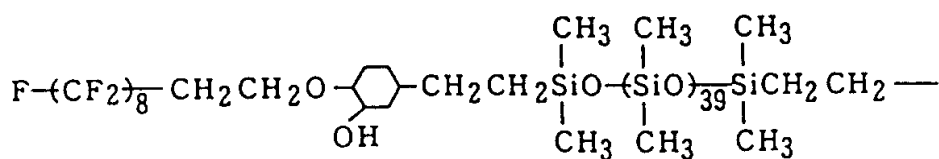
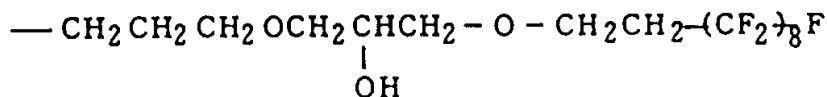
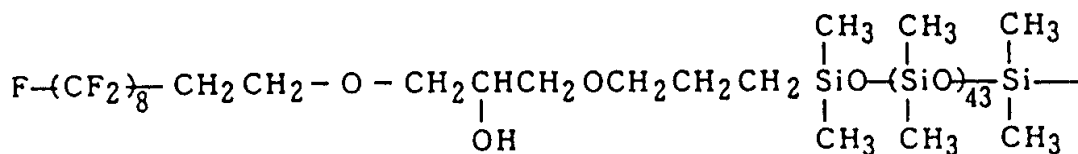
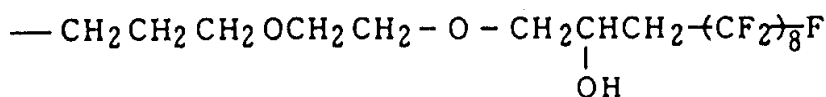
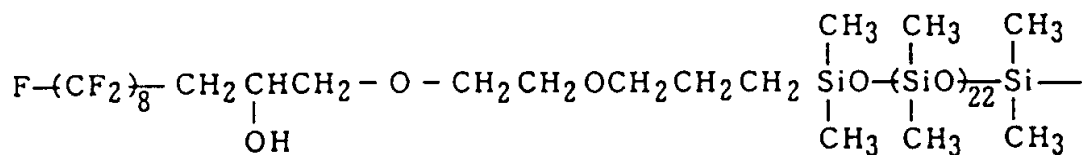
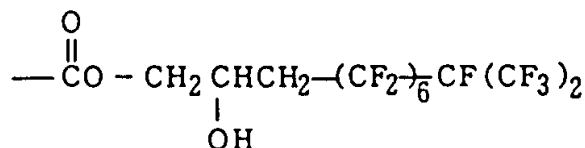
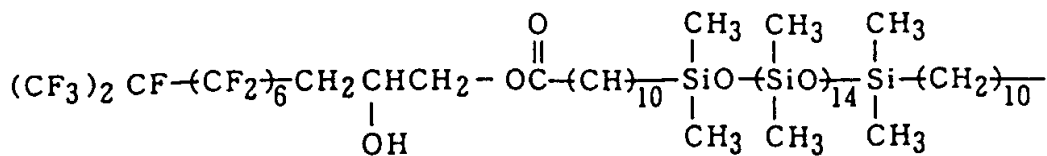
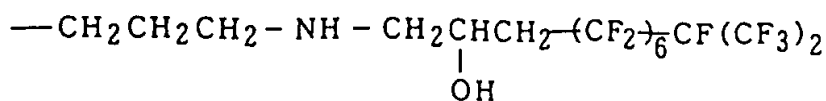
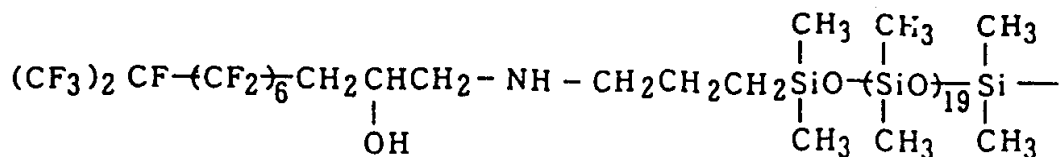
R^3 和 R^4 可以相同或不同, 作为 R^3 或 R^4 的优选例子, 可以举出: 碳原子数 1 ~ 4 的烷基; 苯基; 碳原子数 1 ~ 3 的氟代烷基, 作为优选的具体例, 可以举出: 甲基、乙基、丙基、丁基等烷基; $CF_3CH_2CH_2-$ 等的氟代烷基等。

作为优选的 X, 可以举出: 氧原子、硫原子、 $-NH-$ 或 CO_2 。

a 为 5 ~ 1000 的整数, 但从防水性、防油性、脱膜性等的低表面能的性能和固化膜的耐久性等观点考虑, 优选为 10 ~ 500, 特别优选为 15 ~ 300。

作为氟硅氧烷化合物 (I) 的优选具体例, 可以举出:

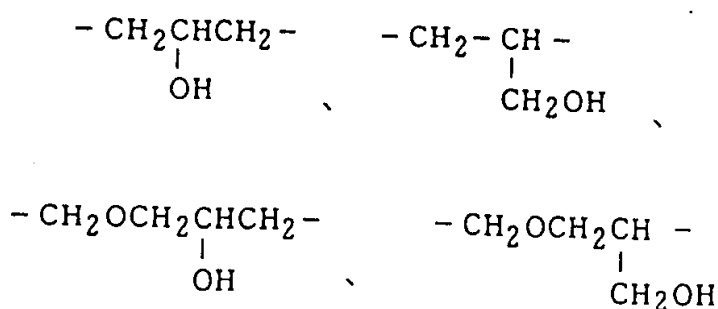




本发明的氟硅氧烷化合物 (II) 由上述的通式 (II) 表示。在所
说的通式 (II) 中, 作为 R_f , 例如优选为: $F - (CH_2)_b -$ ($b=4 \sim$
20 的整数)、 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_c -$ ($c=2 \sim 16$ 的整数)、 $H -$
 $(CH_2)_d -$ ($d = 4 \sim 20$ 的整数), 作为其具体例子, 可以举出:

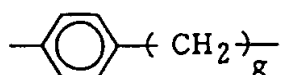
$F - (CF_2)_6 -$ 、
 $F - (CF_2)_8 -$ 、 $F - (CF_2)_{10} -$ 、 $F - (CF_2)_{12} -$ 、
 $F - (CF_2)_{14} -$ 、 $F - (CF_2)_{16} -$ 、 $F - (CF_2)_{18} -$ 、
 $F - (CF_2)_{20} -$ 、 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_2 -$ 、
 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_4 -$ 、 $(CF_3)_2CF -$
 $(CF_2)_6 -$ 、 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_8 -$ 、
 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{10} -$ 、 $(CF_3)_2CF -$
 $(CF_2)_{12} -$ 、 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{14} -$ 、
 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{16} -$ 、 $H - (CF_2)_6 -$ 、 H
 $- (CF_2)_8 -$ 、 $H - (CF_2)_{10} -$ 、 $H - (CF_2)_{12}$
 $-$ 、 $H - (CF_2)_{14} -$ 、 $H - (CF_2)_{16} -$ 、 $H -$
 $(CF_2)_{18} -$ 、 $H - (CF_2)_{20} -$

作为 R^1 , 例如可以举出: $-(CH_2)_e -$ ($e=1 \sim 5$ 的整数) 的亚
烷基;

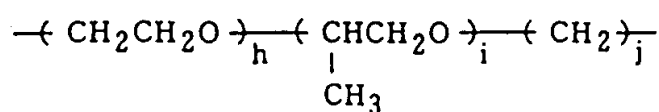


等羟基亚烷基。

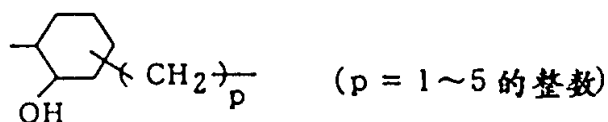
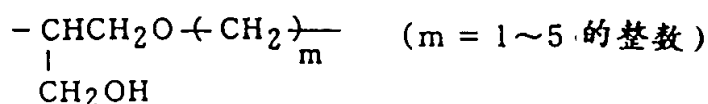
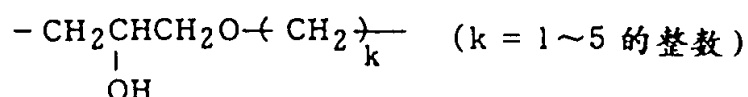
作为 R^2 , 例如优选是: $-(CH_2)_f -$ ($f=1 \sim 12$ 的整数) 或含
有



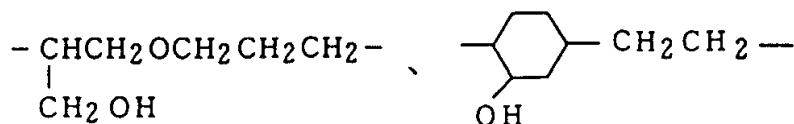
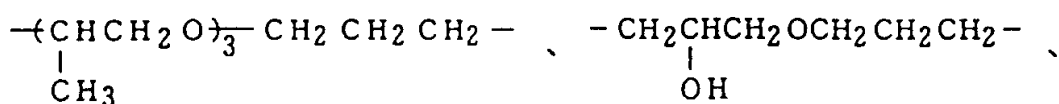
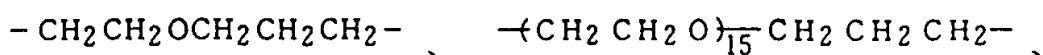
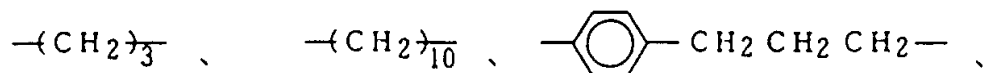
($g = 1 \sim 5$ 的整数) 等亚烷基的二价有机基团;



($h=0$ 或 $1 \sim 15$ 的整数, $i=0$ 或 $1 \sim 15$ 的整数, $j = 1 \sim 10$ 的整数) 等氧化烯基;



等羟基亚烷基, 作为其具体例子, 可以举出:

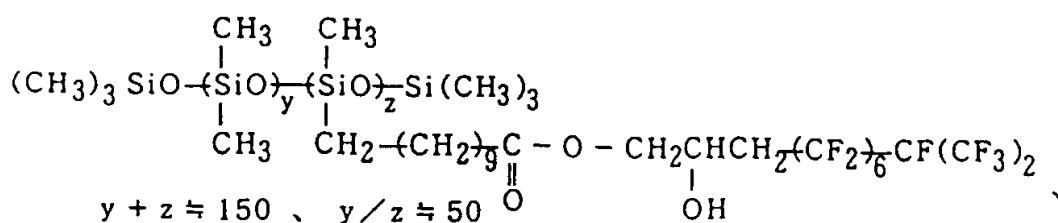
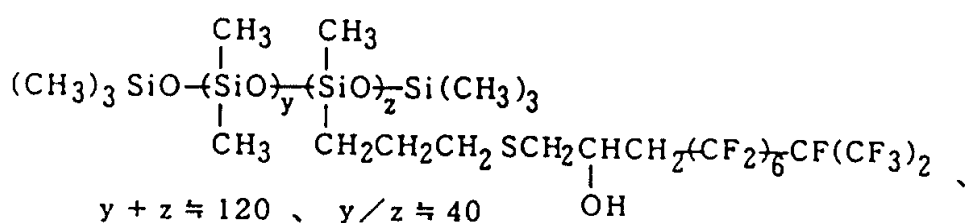
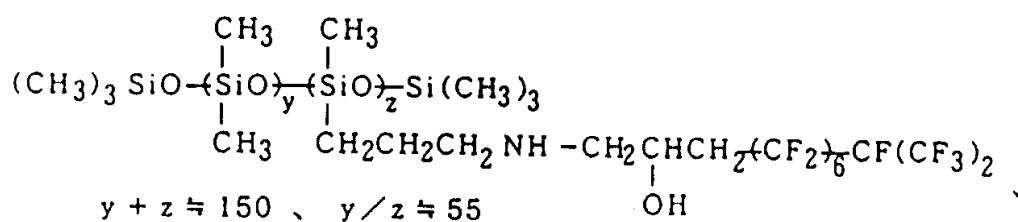
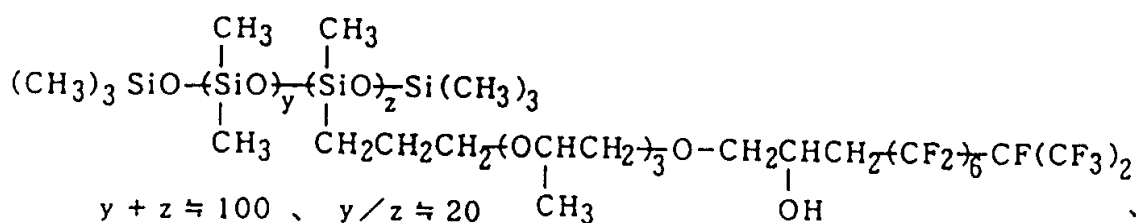
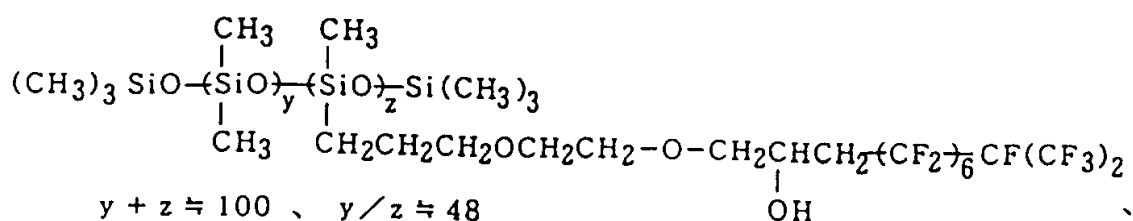


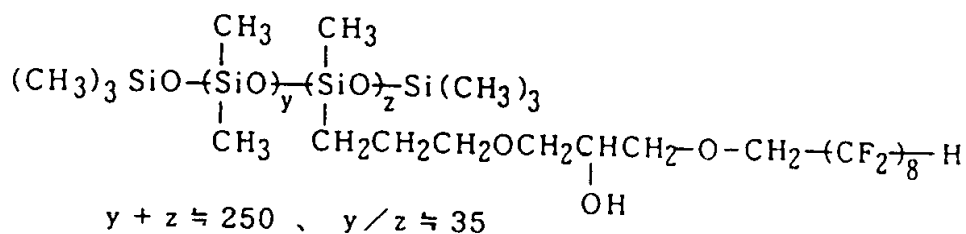
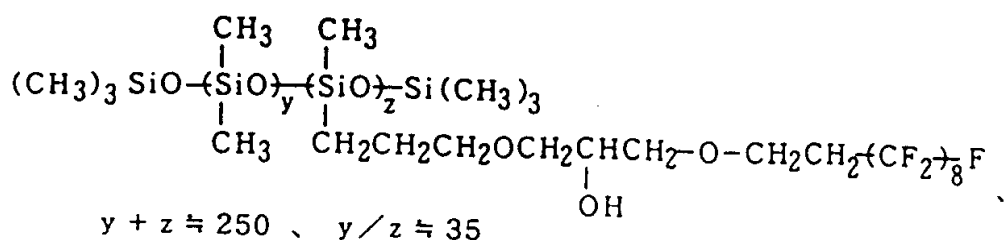
R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 可以相同或不同。作为优选的 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 , 例如可以举出: 碳原子数 $1 \sim 4$ 的烷基; 苯基; 碳原子数 $1 \sim 3$ 的氟代烷基, 作为优选的具体例, 可以举出: 甲基、乙基、丙基、丁基等烷基; $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 等的氟代烷基。

优选的 X，可以举出：氧原子、硫原子、-NH- 或 CO₂。

Y 和 Z 都是整数，它们的合计量为 5 ~ 1000 的整数，优选为 10 ~ 500 的整数，Y/Z 为 0.5 ~ 200，优选为 2 ~ 100 的范围。但是，当 Z 在 2 以上时，R¹ 和 R² 中至少有一个是羟基亚烷基。

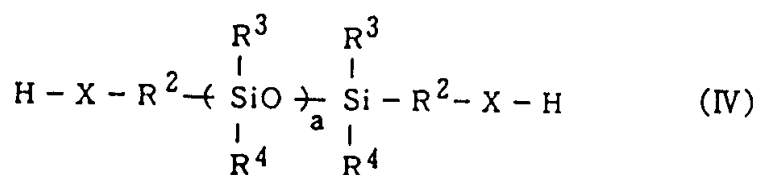
作为氟硅氧烷化合物 (II) 的优选具体例，可以举出：





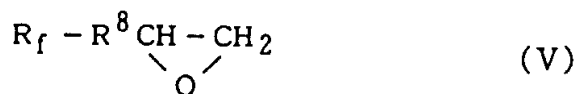
氟硅氧烷化合物 (I) 可以通过使例如由通式 (IV) 表示的化合物与由通式 (V) 表示的化合物, 在催化剂存在或不存在下进行反应的方法制造,

所说通式 (IV) 为:



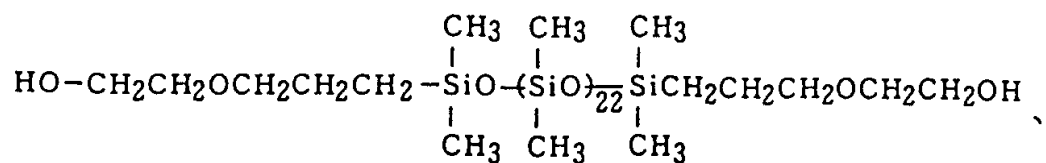
(式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 X 和 (a) 的定义同上)

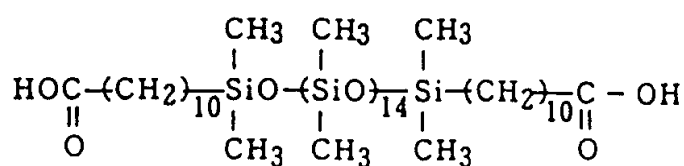
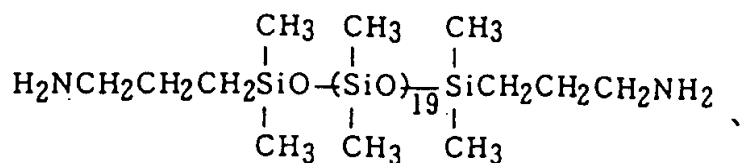
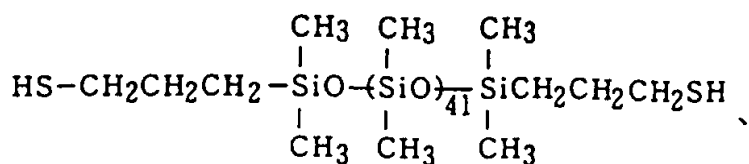
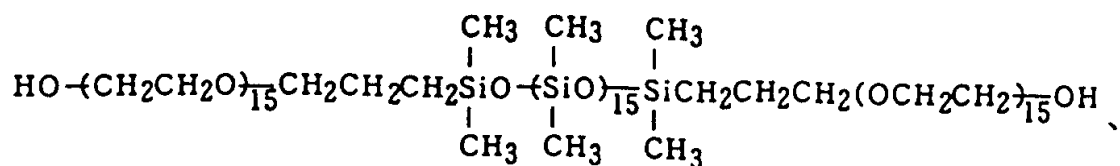
所说通式 (V) 为:



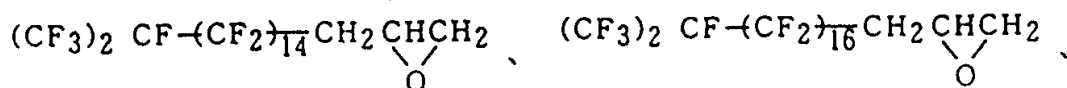
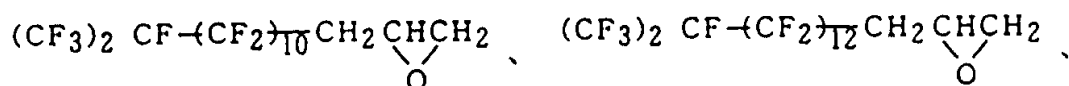
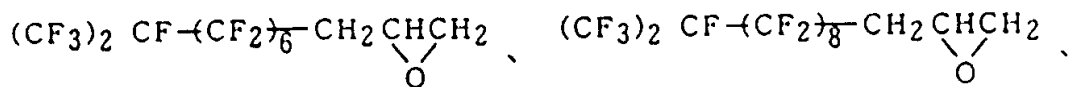
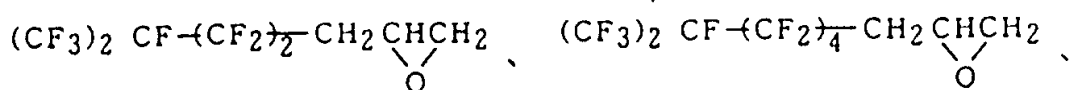
(式中, R_f 与上述定义相同, R^8 为 $-\text{CH}_2-$ 、 CH_2OCH_2- 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2-$)

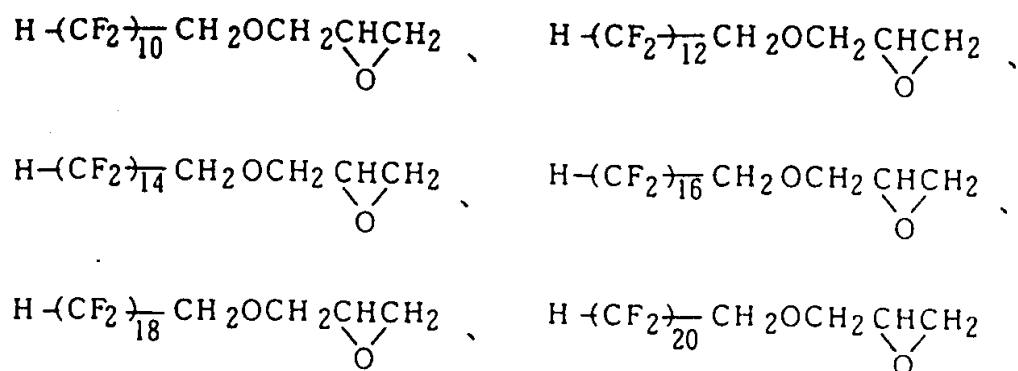
作为化合物 (IV), 例如可以举出:



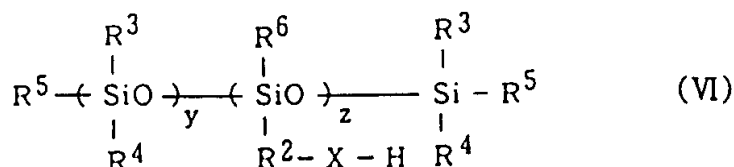


作为化合物 (V) , 例如可以举出:



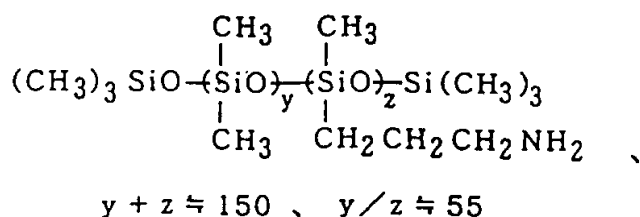
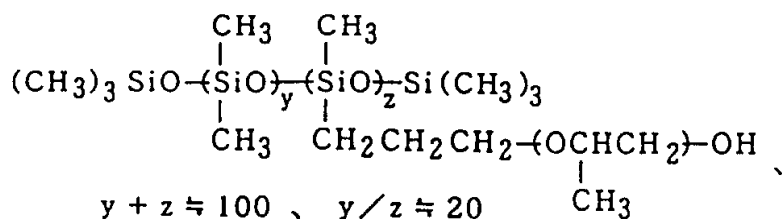
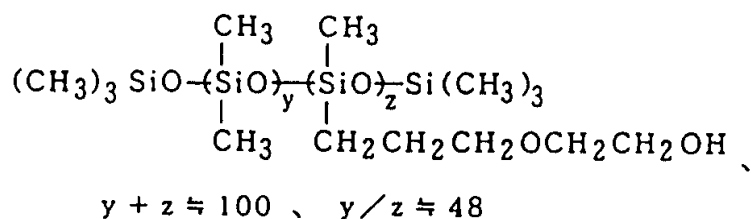


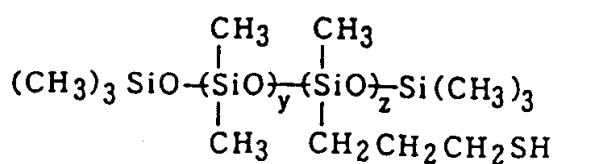
氟硅氧烷经合物 (II) 可以通过使例如由通式 (VI) 表示的化合物与由通式 (V) 表示的化合物和在催化剂的存在下或不存在下进行反应的方法来制造, 所说的通式 (VI) 为:



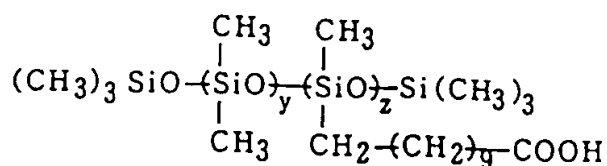
(式中, R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 和 R^6 、 X 、 Y 和 Z 的定义同上)

作为化合物 (VI), 例如可以举出:





$$y + z \approx 120, \quad y/z \approx 40$$



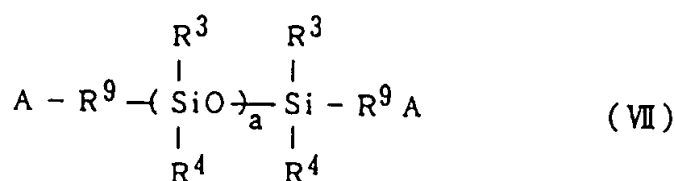
$$y + z \approx 150, \quad y/z \approx 50$$

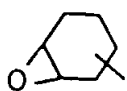
等。

在任一个反应中，作为催化剂，例如都可以使用： BF_3 的乙醚配合物、 ZnCl_2 、 AlCl_3 、 SnCl_4 等路易斯酸、三甲基苄基氯化铵等铵盐等。反应温度为 $0 \sim 200^\circ\text{C}$ ，优选为 $40 \sim 150^\circ\text{C}$ 。也可以使用反应溶剂。作为反应溶剂，优选是不妨碍各反应成分溶解和反应的溶剂，例如可以举出： CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、丙酮、乙酸乙酯、乙醚、甲苯、二氯氟乙烷（HCFC-141b）等。

另外，也可以通过使具有通式（VII）所示环氧基的硅氧烷化合物或具有通式（VIII）所示环氧基的硅氧烷化合物，与通式（IX）所示化合物反应来制造上述的氟硅氧烷化合物（I）或（II），

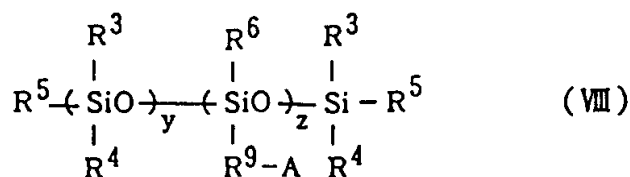
所说通式（VII）为：



（式中，A表示 $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{O}-$ 、； R^9 表示 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 的亚烷基、

$\text{C}_2 \sim \text{C}_{50}$ 的氧化烯基； R_3 、 R_4 、a 的定义同上）

所说通式（VIII）为：



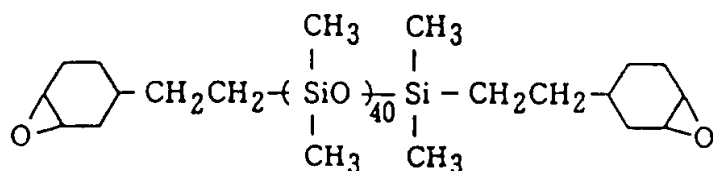
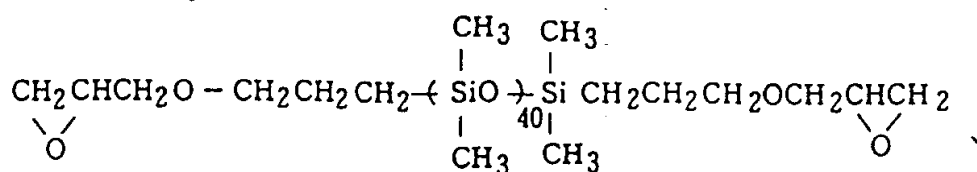
(式中, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^9 、 A 、 Y 、 Z 的定义同上)

所说通式 (IX) 为:

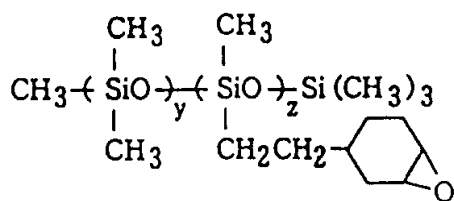
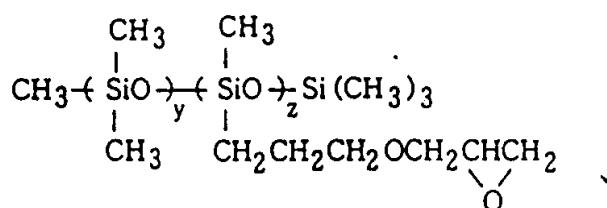


(式中, R_f 的定义同上, R^{10} 表示碳原子数为 1 ~ 5 的烷基)

作为化合物 (VII), 例如可以举出:



作为化合物 (VIII), 例如可以举出:



作为化合物 (IX), 例如可以举出: $(\text{CF}_3)_2\text{CF} -$

$(\text{CF}_2)_4 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} -$

$(\text{CF}_2)_6 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} -$

$(\text{CF}_2)_8 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} -$

$(\text{CF}_2)_{10} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F} - (\text{CF}_2)_6 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{F} - (\text{CF}_2)_8 - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{10} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{H} - (\text{CF}_2)_4 - \text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H} - (\text{CF}_2)_6 - \text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{H} - (\text{CF}_2)_8 - \text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{H} - (\text{CF}_2)_{10} - \text{CH}_2\text{OH}$

该反应可以按照 (IV) 或 (VI) 与 (V) 的反应同样的条件进行。

本发明的氟硅氧烷化合物 (I) 和 (II) 可以单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合, 用作润滑剂或纤维用处理剂。

另外本发明还涉及由氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述通式 (III) 表示的化合物构成的固化性氟硅氧烷组合物 (I) 或 (II)。

通式 (III) 的化合物是一种固化剂, 在通式 (III) 中, 作为 R^7 , 优选是甲基、乙基、丙基等碳原子数 1 ~ 20 的烷基; $CF_3CH_2CH_2-$ 、 $F-(CF_2)_2-CH_2CH_2-$ 、 $F-(CF_2)_8CH_2CH_2-$ 等碳原子数 1 ~ 20 的氟代烷基; $CH_2=CH-$ 、 $CH_2=CHCH_2-$ 等碳原子数 2 ~ 5 的链烯基; 苯基。Z 为水解性残基, 优选为 Cl、Br 等卤素原子; CH_3O- 、 C_2H_5O- 、 $(CH_3)_2CHO-$ 等碳原子数 1 ~ 5 的烷氧基、苯氧基; CH_3COO- 、 CH_3CH_2COO- 等碳原子数 2 ~ 5 的酰氧基;

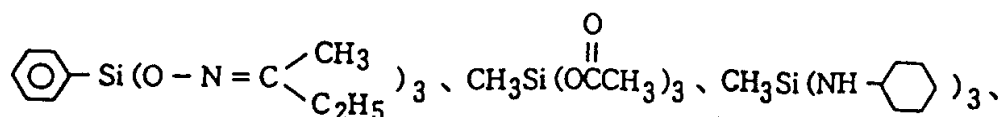
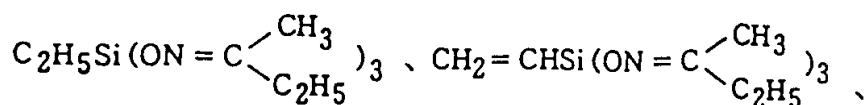
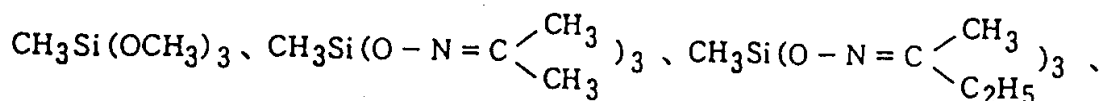
$(CH_3)_2C=N-O-$ 、 $C_2H_5\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=N-O-$ 等碳原子数 3 ~ 8 的酮肟基:

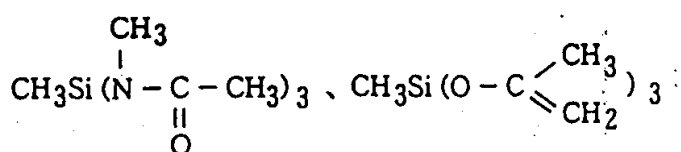
$CH=\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}-O-$ 、 $CH_2=\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}-O-$ 等碳原子数 3 ~ 15 的链烯氧基:

CH_3NH- 、-NH- 等氨基: 优选为 $CH_3\overset{\overset{O}{||}}{C}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{N}-$ 、 $C_2H_5\overset{\overset{OCH_3}{||}}{C}N-$

等酰胺基。从固化速度、贮存稳定性、原料易得等方面考虑优选酮肟基。

作为优选的化合物 (III), 例如可以举出:





本发明的氟硅氧烷化合物 (I) 和 (II) 可以与各种添加剂配合, 例如可以举出: 导电性赋予剂、填充剂、着色剂、增粘剂、热稳定剂、紫外线吸收剂等。另外, 上述化合物 (I) 和 (II) 可以单独使用, 但是也可以用例如脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、聚硅氧烷化合物、酮化合物、酯化合物等溶剂稀释, 本发明对此没有限定。

上述的氟硅氧烷化合物 (I) 和 (II) 可以单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合, 用作润滑性、耐溶剂性等均优良的润滑剂, 防水性、防油性、柔软性等均优良的纤维用处理剂等。

本发明的固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 可以与各种添加剂配合, 例如可以举出: 钛酸四烷酯、锆酸四烷酯、铪酸四烷酯、三烷氧基钒等金属醇盐类, 辛酸锌、辛酸铁、辛酸锡等有机酸盐类等的固化促进剂; 碳黑, Ag、Cu 等金属、 TiO_2 之类金属氧化物等导电性赋予剂; 二氧化硅、云母、滑石、粘土、硅藻土、碳酸钙等用于提高硬度和强度的填充剂; 颜料、染料等着色剂; 硅烷偶合剂、钛酸酯偶合剂等增粘剂; 氧化铁红、氧化钛、氧化铈、铪酸钡等热稳定剂; 苯并三唑或二苯甲酮衍生物等紫外线吸收剂等。另外, 上述组合物 (I) 和 (II) 可以单独使用, 但是也可以用己烷、庚烷、辛烷等脂肪烃; 环己烷等脂环烃; 苯、甲苯、二甲苯等芳香烃; 二氯甲烷、三氯甲烷、三氯乙烷、三氯三氟乙烷、二氯一氟乙烷 (HCFC-141b) 等卤代烃; 聚硅氧烷、环状聚硅氧烷等硅氧烷类化合物; 丙酮、丁酮、甲基异丁基酮等酮类化合物; 乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类化合物等溶剂稀释, 或者也可以气雾状的形式使用, 本发明对此没有限定。

在上述的固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 中, 氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与作为固化剂的化合物 (III) 的配合比例, 按重量比为 99/1 ~ 10/90, 优选为 98/2 ~ 30/70, 如果氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 过少, 则固化膜有变硬的倾向, 如果过多, 则固化膜有变软的倾

向。

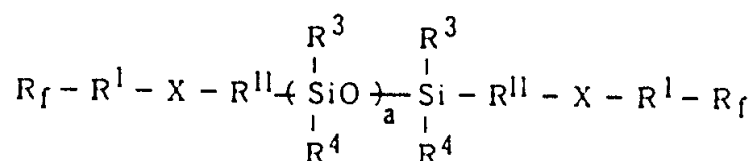
上述的固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 可以单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合, 作为固化性的, 例如脱膜剂、防水防油剂、防污性涂覆剂、非粘着性涂覆剂、光学用涂覆剂或密封剂等使用。

本发明还涉及一种由氟硅氧烷化合物 (I) 和 (II) 单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合而构成的润滑剂。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合而构成的脱膜剂。

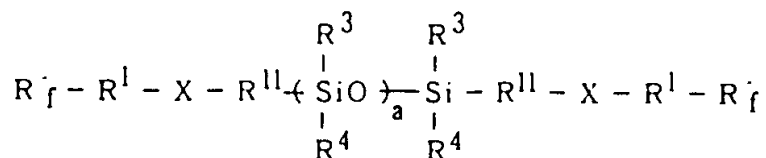
在由上述组合物 (I) 构成的脱膜剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (I), 可以举出由通式 (I-e), 特别是通式 (I-f) 所表示的化合物的 1 种或 2 种以上,

所说通式 (I-e) 为:



(式中, R_f , X , R^1 , R^3 , R^4 , a 的定义同上; R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)

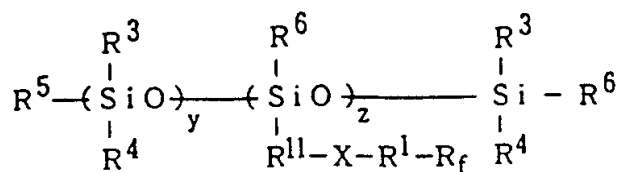
所说通式 (I-f) 为:



(式中, R'_f 表示碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基; X , R^1 , R^3 , R^4 , a 的定义同上; R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)

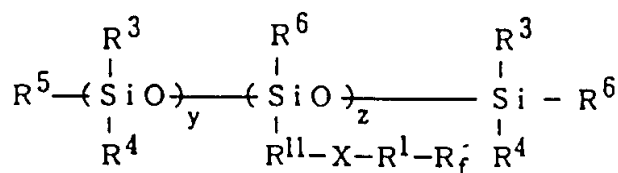
在由上述组合物 (II) 构成的脱膜剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (II), 可以举出由通式 (II-e), 特别是由通式 (II-f) 表示的化合物为 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (II - e) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上)

所说的通式 (II - f) 为:



(式中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上, R'_f 表示 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 的全氟烷基)

在由上述组合物 (I) 或 (II) 构成的脱膜剂中, 作为优选固化剂的通式 (III) 的化合物, 可以举出上述的化合物。

作为上述通式 (I - e) 中优选的具体例, 可以举出那些在该 (I - e) 中, a 为 $10 \sim 500$, R_f 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{2-16}$ 或 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{4-20}$, X 为 O 或 S , R^1 为 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 -$, R^3 、 R^4 为甲基

或乙基, R^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3-12}$ 等的化合物; 作为上述通式 (I - f) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - f) 中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上, R^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3-12}$, R'_f 为 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{4-16}$ 或 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{6-20}$ 等的化合物。

作为上述通式 (II - e) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - e) 中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{11} 的定义同上, $\text{Y} + \text{Z} = 10 \sim 500$, R^5 、 $\text{R}^6 =$ 甲基、乙基, $\text{Y}/\text{Z} = 2 \sim 100$ 等的化合物; 作为上述通式 (II - f) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - f) 中, R'_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上的化合物。

在上述通式 (III) 的化合物中的优选具体例, 可以举出上述的化

合物。

在上述组合物 (I) 或 (II) 中, 上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的混合比例为 99/1 ~ 20/80, 优选为 98/2 ~ 30/70, 如果该氟硅氧烷化合物过少, 则固化膜有变硬的倾向, 如果该化合物过多, 则固化膜有变软的倾向。

应说明, 当上述氟硅烷组合物 (I) 和 (II) 与作为固化促进剂的钛酸四烷酯等金属醇盐类或者辛酸锌或辛酸锡等有机酸盐类等添加剂配合时, 该化合物与添加剂的混合比例是, 相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份 (重量份, 以下同), 该硬化促进剂例如为 0.2 ~ 20 份, 优选为 0.5 ~ 10 份。

如果上述的固化促进剂少, 则固化有变慢的倾向, 如果固化促进剂过多, 则脱膜性有变差的倾向。

另外, 上述氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 可以单独地作为脱膜剂使用, 但是也可以将其与例如作为稀释剂的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、硅氧烷类化合物、酮化合物、酯化合物等溶剂配合使用, 该化合物与溶剂的混合比例, 相对于该组合物 1 份, 该稀释剂例如为 0.1 ~ 500 份, 优选 1 ~ 200 份。

如果上述稀释剂过少, 则有粘度变高, 固化膜变厚的倾向, 如果稀释剂过多, 则有粘度变低, 固化膜变薄的倾向。

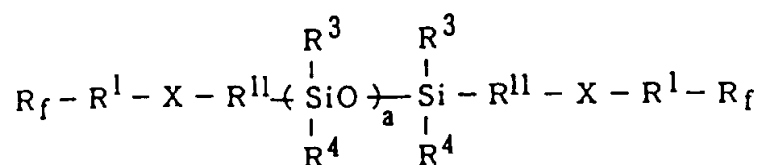
含有上述组合物 (I) 的脱膜剂, 其脱膜性、脱膜性的持续性、非转移性优良, 适合作为脱膜剂使用。

含有上述组合物 (II) 的脱膜剂, 其脱膜性、脱膜性的持续性、非转移性优良, 适合作为脱膜剂使用。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合而成的防水防油剂。

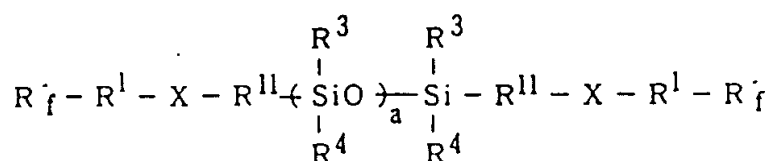
作为在由上述组合物 (I) 制成的防水防油剂中优选的氟硅氧烷化合物 (I), 可以举出由通式 (I - g), 特别是由通式 (I - h) 表示的化合物中的 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (I - g) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上; R^{11} 表示碳原子数为1~12的亚烷基、碳原子数2~15的氧化烯基或碳原子数3~15的羟基亚烷基)

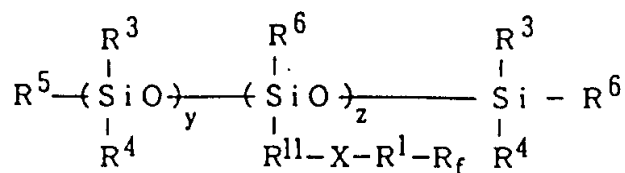
所说的通式(I-h)为:



(式中, R'_f 表示碳原子数6~20的全氟烷基; X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上; R^{11} 表示碳原子数1~12的亚烷基、碳原子数2~15的氧化烯基或碳原子数3~15的羟基亚烷基)

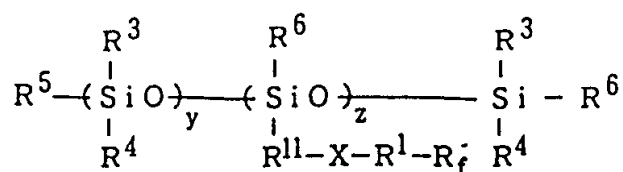
作为在由上述组合物(II)制成的防水防油剂中优选的氟硅氧烷化合物(II),可以举出由通式(II-g),特别是由通式(II-h)表示的化合物中的1种或2种以上,

所说的通式(II-g)为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上)

所说的通式(II-h)为:



(式中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上; R'_f

表示 $C_6 \sim C_{20}$ 的全氟烷基)

在由上述组合物 (I) 或 (II) 制成的防水防油剂中, 作为优选的固化剂的通式 (III) 的化合物, 可以举出上述的化合物。

作为上述通式 (I - g) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - g) 中, a 为 $10 \sim 500$, R_f 为 $(CH_3)_2CF - (CF_2)_{2-16}$ 或 $F - (CF_2)_{4-20}$, X 为 O 或 S , R^1 为 CH_2CHCH_2- , R^3 、 R^4 为甲基或乙基,

$$\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$$

R^{11} 为 $-CH_2CH_2O - CH_2CH_2CH_2 -$ 或 $-(CH_2)_{3-12}$ 等的化合物; 作为通式 (I - h) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - h) 中, R^{11} 为 $-CH_2CH_2O - CH_2CH_2CH_2 -$ 或 $-(CH_2)_{3-12}$, R'_f 为 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{4-16}$ 或 $F - (CF_2)_{6-20}$ 等的化合物。

作为上述通式 (II - g) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - g) 中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{11} 的定义同上, $Y + Z = 10 \sim 500$, R^5 、 $R^6 =$ 甲基、乙基, $Y/Z = 2 \sim 100$ 等的化合物; 作为上述通式 (II - h) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - h) 中, R'_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上的化合物。

作为上述通式 (III) 的化合物的优选具体例, 可以举出上述的那些化合物。

在本发明的防水防油剂中, 上述的氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的混合比例为 $99/1 \sim 20/80$, 优选为 $98/2 \sim 30/70$, 如果该氟硅氧烷化合物过少, 则固化膜有变硬的倾向, 如果该化合物过多, 则固化膜有变软的倾向。

应说明, 在本发明的防水防油剂中, 可以配合作为固化促进剂的钛酸四烷酯等金属醇盐类或者辛酸锌和辛酸锡等有机酸盐类添加剂, 这时, 该化合物与添加剂的混合比为, 相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份, 该固化促进剂例如为 $0.1 \sim 20$ 份, 优选为 $0.2 \sim 10$ 份。

如果上述固化促进剂的量过少, 则有固化变慢的倾向, 如果固化促进剂的量过多, 则防水防油性有变差的倾向。

另外, 上述的氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 可以单独地作为防水

防油剂使用，但是，也可以将其与作为稀释剂的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、硅氧烷类化合物、酮化合物、酯化合物等溶剂配合使用，该化合物与溶剂的混合比例，相对于该组合物 1 份，例如该稀释剂为 0.1~500 份，优选为 1 ~ 200 份。

如果上述的稀释剂过少，则有粘度变高和固化膜变厚的倾向，如果稀释剂过多，则有粘度变低和固化膜变薄的倾向。

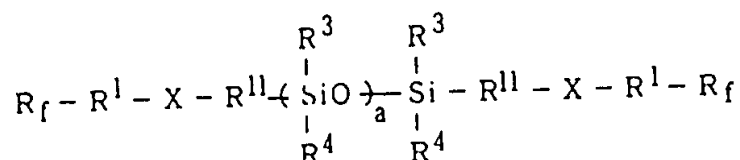
由上述组合物 (I) 制成的防水防油剂，其防水性、防油性优良，适合作为防水防油剂使用。

由上述组合物 (II) 制成的防水防油剂，其防水性、防油性优良，适合作为防水防油剂使用。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地，或者与适当的添加剂或溶剂配合而成的防污性涂覆剂。

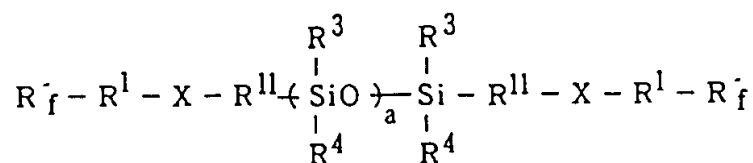
在由上述组合物 (I) 制成的防污性涂覆剂中，作为优选的氟硅氧烷化合物 (I)，可以举出由通式 (I - i)，特别是由通式 (I - j) 表示的化合物中的 1 种或 2 种以上，

所说的通式 (I - i) 为：



(式中， R_f 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上， R^{11} 表示碳原子数为 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)

所说的通式 (I - j) 为：

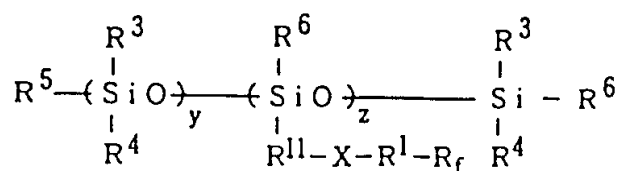


(式中， R'_f 表示碳原子数为 6 ~ 20 的全氟烷基， X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上， R^{11} 表示碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的

氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)

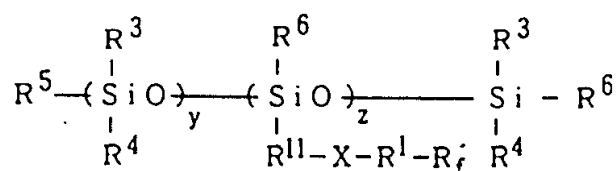
在由上述的组合物 (II) 制成的防污性涂覆剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (II), 可以举出由通式 (II - i), 特别是由通式 (II - j) 表示的化合物中的 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (II - i) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 Z 的定义同上)

所说的通式 (II - j) 为:



(式中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 Z 的定义同上; R'_f 表示 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{20}$ 的全氟烷基)

在由上述组合物 (I) 或 (II) 制成的防水防油剂中, 作为优选的固化剂的, 通式 (III) 的化合物, 可以举出上述的化合物。

作为上述通式 (I - i) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - i) 中, a 为 10 ~ 500, R_f 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{2-16}$ 或 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{4-20}$, X 为 O 或 S , R^1 为 $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2 -$, R^3 、 R^4 为甲基或乙基,

R^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3-12}$ 等的化合物; 作为通式 (I - j) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - j) 中, R^{11} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 -$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3-12}$, R'_f 为 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{4-16}$ 或 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{6-20}$ 等的化合物。

作为上述通式 (II - i) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - i) 中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{11} 的定义同上, $\text{Y} + \text{Z} = 10 \sim 500$, R^5 、 $\text{R}^6 =$ 甲基、乙基, $\text{Y}/\text{Z} = 2 \sim 100$ 等的化合物; 作为上述通式 (II

- j) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (II - j) 中, R'_f 、X、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、Y、z 的定义同上的化合物。

作为上述通式 (III) 的化合物的优选例子, 可以举出上述的化合物。

在本发明的防污涂覆剂中, 上述的氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的混合比例为 99/1 ~ 20/80, 优选为 98/2~30/70, 如果该氟硅氧烷化合物过少, 则固化膜有变硬的倾向, 如果该化合物过多, 则固化膜有变软的倾向。

应说明, 在本发明的防污涂覆剂中, 可以配合加入固化促进剂、着色剂、填充剂、紫外线吸收剂、导电性赋予剂等添加剂, 该化合物与添加剂的混合比例是, 相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份, 例如固化促进剂为 0.1 ~ 20 份, 优选为 0.2 ~ 10 份; 紫外线吸收剂为 0.1 ~ 10 份; 填充剂、着色剂、导电性赋予剂的添加量可以根据用途而在适宜宽度的范围内选择。

上述添加剂中任一种的量过少都有使效果降低的倾向, 添加剂过多则有使防污性降低的倾向。

另外, 上述氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地也可作为防污涂覆剂使用, 但是也可以将其与例如作为稀释剂的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、硅氧烷类化合物、酮化合物、酯化合物等溶剂配合使用, 该化合物与溶剂的混合比例是, 相对于该组合物 1 份, 例如该稀释剂为 0.1 ~ 500 份, 优选为 1 ~ 200 份。

如果上述稀释剂过少, 则有粘度变高和固化膜变厚的倾向, 如果稀释剂过多, 则有粘度变低和固化膜变薄的倾向。

由上述组合物 (I) 制成的防污涂覆剂, 其防污性、防水防油性优良, 适合作为防污涂覆剂使用。

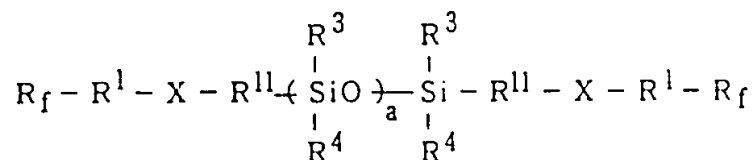
由上述组合物 (II) 制成的防污涂覆剂, 其防污性、防水防油性优良, 适合作为防污涂覆剂使用。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合而成的非粘着性涂覆剂。

在由上述组合物 (I) 制成的非粘着性涂覆剂中, 作为优选的氟硅

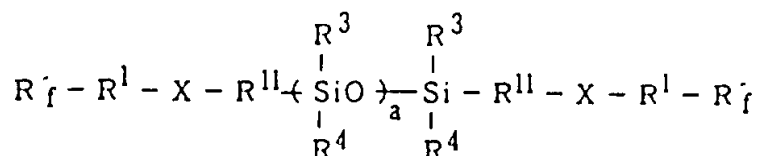
氧烷化合物 (I), 可以举出通式 (I - k), 特别是通式 (I - 1) 的化合物中的 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (I - k) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上, R^{11} 表示碳原子数为 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)

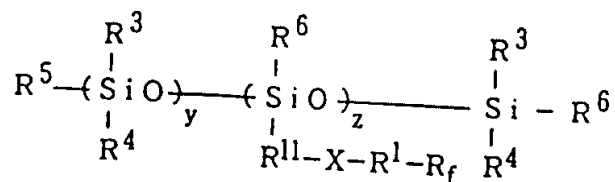
所说的通式 (II - 1) 为:



(式中, R'_f 为碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上, R^{11} 表示上述碳原子数 1 ~ 12 的亚烷基、碳原子数 2 ~ 15 的氧化烯基或碳原子数 3 ~ 15 的羟基亚烷基)。

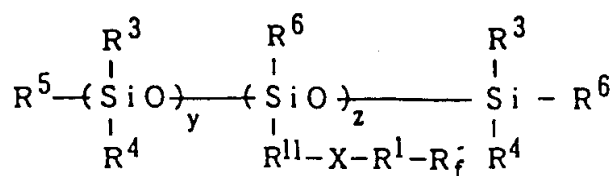
在由上述组合物 (II) 制成的非粘着性涂覆剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (II), 可以举出通式 (II - k), 特别是通式 (II - 1) 的化合物中的 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (II - k) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上)

所说的通式 (II - 1) 为:



(式中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 Z 的定义同上,
 R'_f 为 $C_6 \sim C_{20}$ 的全氟烷基)

在由上述组合物(I)或(II)制成的非粘着性涂覆组合物中,作为优选硬化剂的,通式(III)的化合物,可以举出上述的化合物。

作为上述通式(I-k)的优选具体例,可以举出那些在该(I-k)中, a 为10~500, R_f 为 $(CH_3)_2CF - (CF_2)_{2-16}$ 或 $F - (CF_2)_{4-20}$, X 为O或S, R^1 为 $CH_2CHCH_2 -$, R^3 、 R^4 为甲基或乙基,

$$\begin{array}{c} | \\ OH \end{array}$$

R^{11} 为 $-CH_2CH_2O - CH_2CH_2CH_2 -$ 或 $-(CH_2)_{3-12}$ 等的化合物;
作为通式(I-l)的优选具体例,可以举出那些在该(I-l)中, X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 a 与上述相同, R^{11} 为 $-CH_2CH_2O - CH_2CH_2CH_2 -$ 或 $-(CH_2)_{3-12}$, R'_f 为 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{4-16}$ 或 $F - (CF_2)_{6-20}$ 等的化合物。

作为上述通式(II-k)的优选具体例,可以举出那些在该(II-k)中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^{11} 的定义同上, $Y + Z = 10 \sim 500$, R^5 、 $R^6 =$ 甲基、乙基, $Y/Z = 2 \sim 100$ 等的化合物;作为上述通式(II-l)的优选具体例,可以举出那些在该(II-l)中, R'_f 、 X 、 R^1 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^{11} 、 Y 、 z 的定义同上的化合物。

作为上述通式(III)的化合物的优选具体例,可以举出上述的化合物。

在本发明的非粘着性涂覆剂中,上述氟硅氧烷化合物(I)或(II)与上述化合物(III)的混合比例为99/1~20/80,优选为98/2~30/70,如果该氟硅氧烷化合物过少,则固化膜有变硬的倾向,如果该化合物过多,则固化膜有变软的倾向。

应说明,在上述氟硅氧烷组合物(I)及(II)中,可以配合加入固化促进剂、着色剂、填充剂、紫外线吸收剂、导电性赋予剂等添加剂,

该化合物与添加剂的混合比列是。相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份, 例如固化促进剂为 0.1 ~ 20 份, 优选为 0.2 ~ 10 份, 紫外线吸收剂为 0.1 ~ 10 份, 填充剂、着色剂、导电性赋予剂的添加量可以根据用途在适宜的范围内选择。

上述添加剂中任一种过少, 其效果都有降低的倾向, 如果添加剂过多, 则非粘着性有降低的倾向。

另外, 上述氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地也能作为非粘着性涂覆剂使用, 但是也可以将其与例如作为稀释剂的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、硅氧烷类化合物、酮化合物、酯化合物等的溶剂配合使用, 该化合物与溶剂的混合比例是, 相对于该组合物 1 份, 例如该稀释剂为 0.1 ~ 500 份, 优选为 1 ~ 200 份。

如果上述稀释剂过少, 则有粘度变高和固化膜变厚的倾向, 如果稀释剂过多, 则有粘度变低和固化膜变薄的倾向。

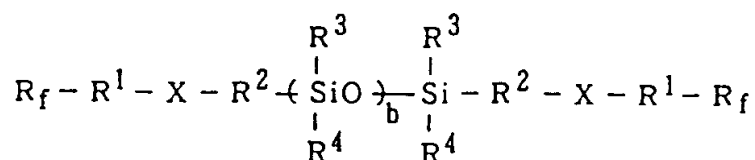
由上述组合物 (I) 制成的非粘着性涂覆剂, 其脱膜性、非粘着性优良, 适合作为非粘着性涂覆剂使用。

由上述组合物 (II) 制成的非粘着性涂覆剂, 其脱膜性、非粘着性优良, 适合作为非粘着性涂覆剂使用。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地, 或者与适当的添加剂或溶剂配合而成的光学用涂覆剂。

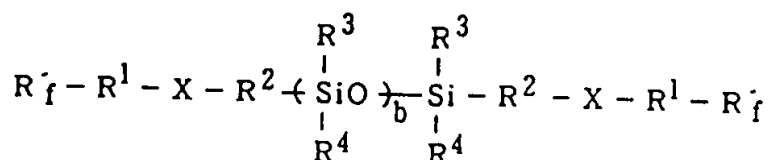
在由上述组合物 (I) 制成的光学用涂覆剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (I), 可以举出通式 (I - m), 特别是通式 (I - n) 的化合物中的 1 种或 2 种以上,

所说的通式 (I - m) 为:



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 的定义同上, b 为 5 ~ 100 的整数)

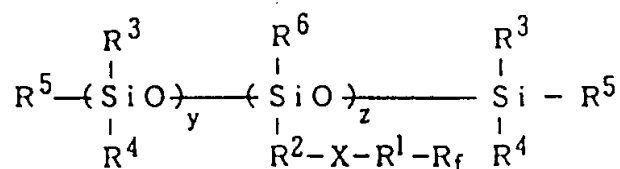
所说的通式 (I - n) 为:



(式中, R'_f 为碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基, X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 b 的定义同上)

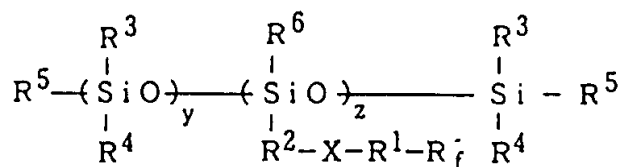
在由上述组合物 (II) 制成的光学用涂覆剂中, 作为优选的氟硅氧烷化合物 (II), 可以举出通式 (II - m), 特别是通式 (I - n) 的化合物,

所说的通式 (II - m) 为:



(式中, $Y + Z = 5 \sim 100$, $Y/Z = 0.5 \sim 100$, 其他的定义同上)

所说的通式 (II - n) 为:



(式中, $Y + Z = 5 \sim 1000$, $Y/Z = 0.5 \sim 100$, R'_f 为碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基, 其他的定义同上)

在由上述组合物 (I) 或 (II) 制成的光学用涂覆剂中, 作为优选固化剂的, 通式 (III) 的化合物, 可以举出上述的化合物。

作为上述通式 (I - m) 的优选具体例, 可以举出那些在该 (I - m) 中, R_f 为 $\begin{array}{c} CF_3 \\ \diagdown \\ CF - (CF_2)_{2 \sim 16} \\ \diagup \\ CF_3 \end{array}$ 或 $F - (CH_2)_{4 \sim 20}$, X

为 O 、 S 、 $-NH-$ 或 $-CO_2-$, R^1 为 $-\underset{\substack{| \\ OH}}{CH_2CHCH_2}-$, R^2 为

$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 或 $-(CH_2)_{3 \sim 12}$, R^3 、 R^4 为 CH_3 , b 为 5 ~

100 的整数的化合物；作为上述通式 (I - n) 的优选具体例，可以举出那些在该 (I - n) 中，

$R'_f = (CH_3)_2CH - (CF_2)_{4-16}$ 、 $F - (CF_2)_{6-20}$ ，其他的定义同上的化合物。

作为上述通式 (II - m) 的优选具体例，可以举出那些在该 (II - m) 中， R_f 为 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{2-16}$ 或 $F - (CF_2)_{4-20}$ ， X 为 O 、 S 、 $-NH-$ 或 CO_2 ， R^1 为 $-\text{CH}_2\underset{\substack{| \\ OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2-$ ， R^2 为

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(CH_2)_{3-12}$ ， R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 为 CH_3 ， $Y + Z = 5 \sim 1000$ ， $Y/Z = 0.5 \sim 100$ 的化合物；作为上述通式 (II - n) 的优选具体例，可以举出那些在该 (II - n) 中， R'_f 为 $(CF_3)_2CF - (CF_2)_{4-16}$ 或 $F - (CF_2)_{6-20}$ ，其他的定义同上的化合物。

作为上述通式 (III) 的化合物的优选具体例，可以举出上述的化合物。

在本发明的光学用涂覆剂中，上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的混合比例为 $99/1 \sim 20/80$ ，优选为 $98/2 \sim 30/70$ ，如果该氟硅氧烷化合物过少，则固化膜的硬度和折射率都有变高的倾向，如果该化合物过少，则硬度和折射率都有降低的倾向。

应说明，在本发明的光学用涂覆剂中，可以配合加入作为固化性促进剂的钛酸四烷酯等的金属醇盐类或辛酸锌或辛酸锡等有机酸盐类添加剂，该化合物与添加剂的混合比例是，相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份，例如该固化促进剂为 $0.1 \sim 20$ 份，优选为 $0.2 \sim 10$ 份。

如果上述固化促进剂过少，则固化有变慢的倾向，如果固化促进剂过多，则透明性和保存稳定性有降低的倾向。

另外，上述氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地也能作为光学用涂覆剂使用，但也可将其与例如作为稀释剂的脂肪烃、脂环烃、芳香烃、卤代烃、硅氧烷类化合物、酮化合物、酯化合物等的溶剂配合使用，该化合物混合比例是，相对于该组合物 1 份，例如稀释剂为 $0.1 \sim 500$ 份，

优选为 1 ~ 200 份。

如果上述稀释剂过少，则有粘度变高和固化膜变厚的倾向，如果稀释剂过多，则有粘度变低和固化膜变薄的倾向。

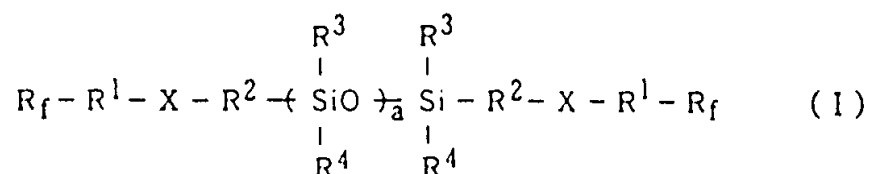
由上述组合物 (I) 制成的光学用涂覆剂，其折射率低，透明性优良，适合作为光学用的涂覆剂使用。

含有上述化合物 (II) 的上述组合物，其折射率低，透明性优良，适合作为光学用的涂覆剂使用。

本发明还涉及一种由固化性氟硅氧烷组合物 (I) 和 (II) 单独地，或者与适合的添加剂或溶剂配合而成的密封剂。

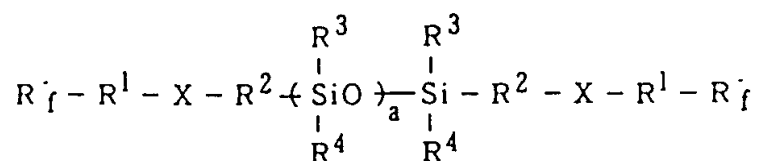
在由上述组合物 (I) 制成的密封剂中，作为优选的氟硅氧烷化合物 (I)，可以举出通式 (I - o)，特别是通式 (I - p) 的化合物中的 1 种或 2 种以上，

所说通式 (I - o) 为：



(式中， R_f 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上)

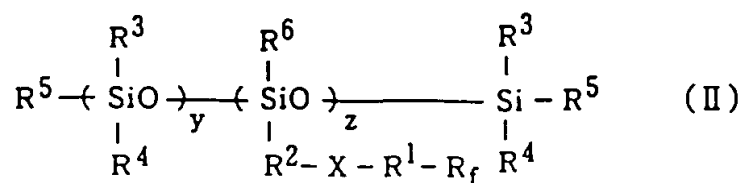
所说的通式 (I - p) 为：



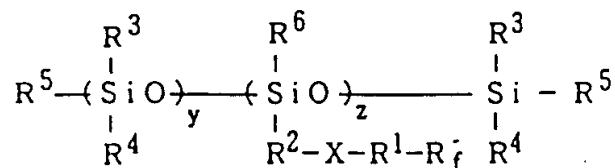
(式中， R'_f 为碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基， X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 a 的定义同上)

在由上述组合物 (II) 制成的密封剂中，作为优选的氟硅氧烷化合物 (II)，可以举出通式 (II - o)，特别是通式 (II - p) 的化合物中的 1 种或 2 种以上，

所说的通式 (II - o) 为：



(式中, R_f 、 X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Y 、 Z 的定义同上)
所说的通式(II - p)为:



(式中, X 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Y 、 Z 的定义同上, R'_f 表示碳原子数 6 ~ 20 的全氟烷基)

在由上述的组合物(I)或(II)制成的密封剂中,作为优选固化剂的通式(III)的化合物,可以举出上述的化合物。

作为上述通式(I - o)的优选具体例,可以举出那些在该(I - o)中, R_f 为

$$\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \diagdown \\ \text{CF} - \text{CF}_2 \\ \diagup \\ \text{CF}_3 \end{array} \text{---}_{2 \sim 16} \text{---} \text{或 } \text{F} - (\text{CH}_2)_{4 \sim 20}, \text{X 为 O、}$$

S 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CO}_2-$, R^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, R^2 为

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3 \sim 12}$, R^3 、 R^4 为 CH_3 , a 为 5 ~ 1000 的整数的化合物;作为上述通式(I - p)的优选具体例,可以举出那些在该(I - p)中, R_f 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{4 \sim 16}$ 、 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{6 \sim 20}$,其他的定义同上的化合物。

作为上述通式(II - o)的优选具体例,可以举出那些在该(II - o)中, R_f 为 $(\text{CF}_3)_2\text{CF} - (\text{CF}_2)_{2 \sim 16}$ 或 $\text{F} - (\text{CF}_2)_{4 \sim 20}$, X 为 O 、 S 、 $-\text{NH}-$ 或 $-\text{CO}_2-$, R^1 为 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$, R^2 为

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 或 $-(\text{CH}_2)_{3 \sim 12}$, R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 为 CH_3 , $\text{Y} + \text{Z} = 5 \sim 1000$, $\text{Y}/\text{Z} = 0.5 \sim 100$ 的化合物;作为上述通式(II - p)的优选具体例,可以举出那些在该(II - p)中, R'_f 为

(CF₃)₂CF - (CF₂)₄₋₁₆ 或 F - (CF₂)₆₋₂₀, 其他的定义同上的化合物。

作为上述通式 (III) 的化合物的优选具体例, 可以举出上述的化合物。

在本发明的密封剂中, 上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的混合比例为 99/1~20/80, 优选为 98/2~30/70, 如果该氟硅氧烷化合物过少, 则固化膜有变硬的倾向, 如果该化合物过多, 则固化膜有变软的倾向。

应说明, 在本发明的密封剂中, 可以配合加入固化促进剂、着色剂、填充剂、紫外线吸收剂、导电性赋予剂等添加剂, 该化合物与添加剂的混合比例是, 相对于上述氟硅氧烷化合物 (I) 或 (II) 与上述化合物 (III) 的合计量 100 份, 例如固化促进剂为 0.1 ~ 20 份, 优选为 0.2 ~ 10 份, 紫外线吸收剂为 0.1 ~ 10 份, 填充剂、着色剂、导电性赋予剂的添加量可以根据用途在适宜宽度的范围内选择。

上述添加剂的任一种过少, 其效果皆有减小的倾向, 如果添加剂过多, 则固化性、防水性、防油性、防污性皆有降低的倾向。

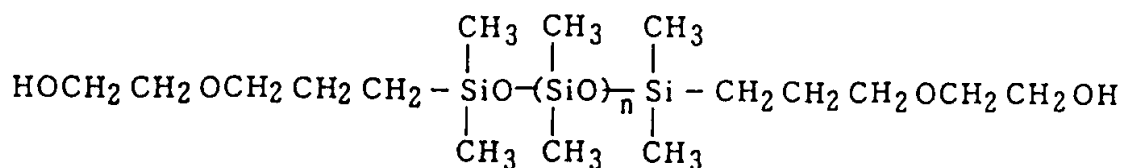
由上述组合物 (I) 制成的密封剂, 其固化性、密封性、防水性、防油性、防污性优良, 适合作为密封剂使用。

由上述组合物 (II) 制成的密封剂, 其固化性、密封性、防水性、防油性、防污性优良, 适合作为密封剂使用。

下面根据实施例具体地说明本发明的氟硅氧烷化合物及含有该化合物的组合物, 但是本发明不受这些实施例的限定。

实施例 1

向一个安装有ジムロ-ト冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗, 内容积为 300ml 的 4 口烧瓶中加入



(n 的平均值 = 22)

(信越シリコン(株)制, 商品名醇改性硅油(アルコール変性シリコンオイル) KF-6001) 40g, 加入三氯甲烷 100ml, 然后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物 0.5ml, 一边加热回流, 一边通过滴液漏斗慢慢地滴下全氟异壬基环氧丙烷 ($(\text{CF}_3)_2\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}_2$)

23.1g(44mmol) . 加热搅拌 18 小时, 在用气相色谱法确认该氧化物消失后, 先后用 1N - HCl、10 % 碳酸氢钠水溶液洗涤, 用 MgSO_4 干燥后过滤, 将滤液在减压下浓缩, 获得 57g 的无色油状物(收率 90 %)。

对实施例 1 中所获的产物, 通过 ^1H 和 ^{19}F 的核磁共振吸收法 (NMR) (ブルカ(株)制, 商品名 AC-300 型, 分析条件: 共振频率为 300MHz, 标准峰为, ^1H : 四甲基硅烷; ^{19}F : 氟三氯甲烷; 溶剂为 CDCl_3), 下面示出所获的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构。

^1H NMR

δ 0 . 0 1 s (1 5 2 H) i 、

δ 0 . 5 5 m (4 H) h 、 δ 1 . 6 3 m (4 H) g 、

δ 4 . 2 5 s (2 H) j 、

δ 3 . 3 ~ 3 . 8 m (1 8 H) b , c , d , e , f 、

δ 2 . 3 m (4 H) a

^{19}F NMR

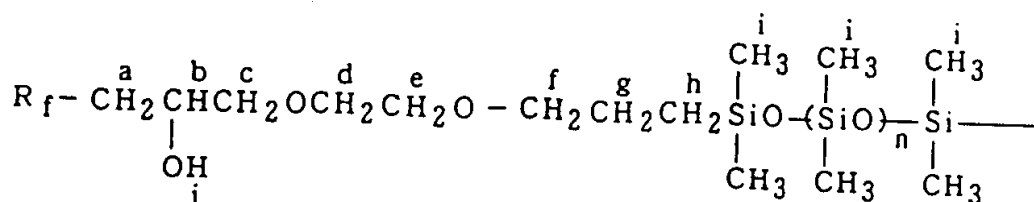
- 7 3 p p m (6 F) a 、

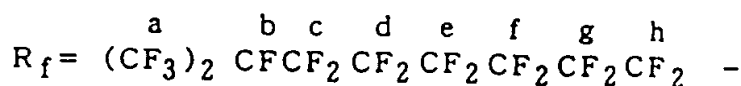
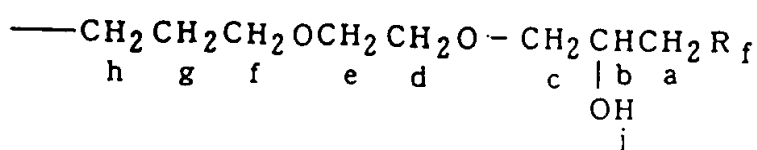
- 1 1 3 . 5 p p m (2 F) h 、

- 1 1 6 p p m ~ - 1 2 4 . 5 p p m (1 0 F)

c , d , e , f , g 、

- 1 8 7 p p m (1 F) b





实施例 2

除了使用 20.9g 的 $\text{F---}(\text{CF}_2 \text{CF}_2)_4 \text{CH}_2 \text{CH---CH}_2$ 代替实施例

1 中的 23.1g $(\text{CF}_3)_2 \text{CF}(\text{CF}_2)_6 \text{CH}_2 \text{CH---CH}_2$ 之外, 其余与实施

例 1 同样地进行, 获得了 54.6g 的无色油状物 (收率 90 %).

对实施例 2 的产物, 与实施例 1 同样地通过 NMR 测定, 下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构.

^1H NMR 与实施例 1 相同,

^{19}F NMR

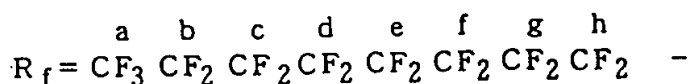
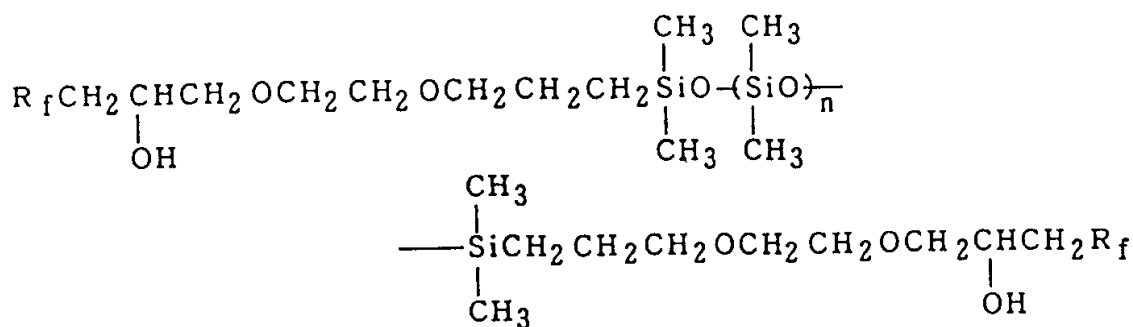
- 81.4 ppm (3 F) a、- 110.7 ~

- 113.6 ppm

(2 F) h、- 121.0 ppm ~ - 123.1 ppm

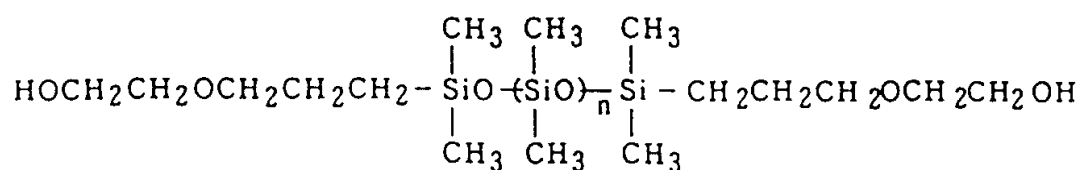
(10 F) c, d, e, f, g、- 125.8 ppm

(2 F) b



实施例 3

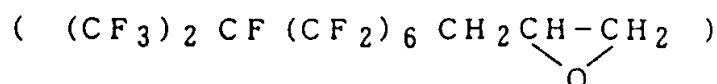
向一个安装有ジムロート冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗，
 容积为 100ml 的 4 口烧瓶中加入



(n 的平均值 = 74)

(信越シリコン (株) 制，商品名醇改性硅油 KF - 6003) 25g，加
 入三氯甲烷 50ml，然后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物 0.5ml，一边加热回流，一边通过滴液漏斗慢
 慢地滴下全氟异壬基环氧丙烷



5.6g。加热搅拌 18 小时，在用气相色谱法确认该氧化物消失后，用水洗
 涤，用 MgSO_4 干燥后过滤，将滤液在减压下浓缩，获得 29.5g 的无色油
 状物 (收率 96 %)。

关于实施例 3 的产物，与实施例 1 同样地通过 NMR 测定，下面示
 出测得的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构。

^1H N M R

δ 0 . 0 1 s (4 5 8 H) i 、 δ 0 . 5 5 m

(4 H) h 、

δ 1 . 6 3 m (4 H) g 、 δ 4 . 2 5 s (2 H) j 、

δ 3 . 3 ~ 3 . 8 m (1 8 H) b , c , d , e , f 、

δ 2 . 3 m (4 H) a

^{19}F N M R

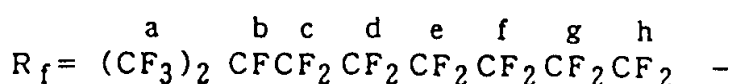
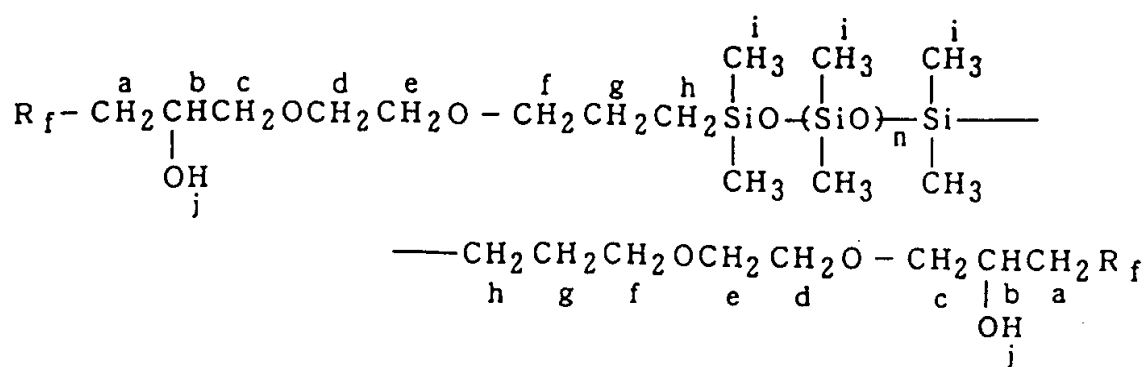
- 7 3 p p m (6 F) a 、 - 1 1 3 . 5 p p m

(2 F) h 、

- 1 1 6 p p m ~ - 1 2 4 . 5 p p m (1 0 F)

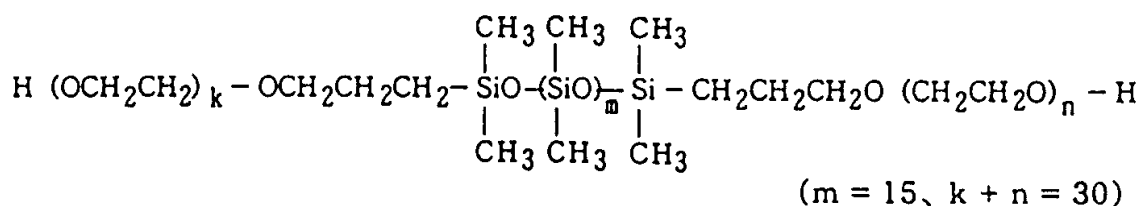
c , d , e , f , g 、

- 1 8 7 p p m (1 F) b



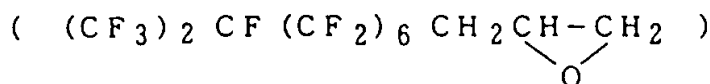
实施例 4

向一个安装有ジムロ-ト冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗，内容积为 100ml 的 4 口烧瓶中加入



(東レダウコ-ニング(株)制，商品名 醇改性硅油 SF8427) 12.6g，加入三氯甲烷 50ml 后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物 0.5ml，一边加热回流，一边通过滴液漏斗慢慢地滴下全氟异壬基环氧丙烷



6.3g。加热搅拌 4 小时，在用气相色谱法确认该氧化物消失后，用水洗涤，用 MgSO_4 干燥后过滤，将滤液在减压下浓缩，获得 18.1g 的淡黄色油状物（收率 96 %）。

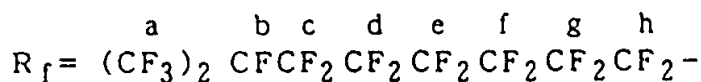
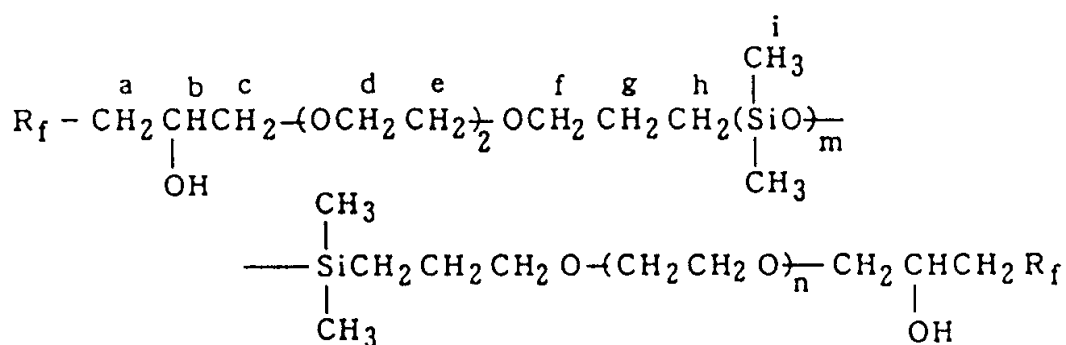
对实施例 4 的产物，与实施例 1 同样地通过 NMR 测定，下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构。

$^1\text{H NMR}$

$\delta 0.0 \text{ s (103 H) i}$ 、 $\delta 0.45 \text{ m (4 H) h}$ 、
 $\delta 1.52 \text{ m (4 H) g}$ 、 $\delta 3.3 \sim 3.7 \text{ br s (130 H)}$
 b, c, d, e, f 、 $\delta 2.3 \text{ m (4 H) a}$

$^{19}\text{F NMR}$

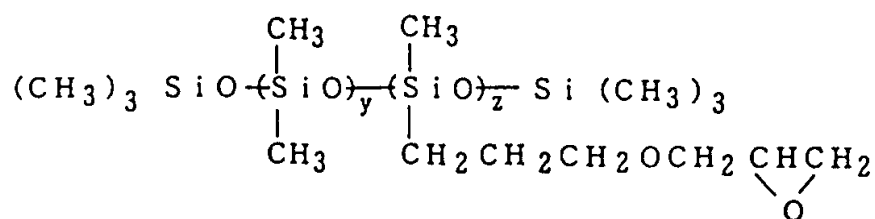
-73 ppm (6 F) a 、 -113.5 ppm
 $(2 \text{ F) h}$ 、
 $-116 \text{ ppm} \sim -124.5 \text{ ppm (10 F)}$
 c, d, e, f, g 、
 -187 ppm (1 F) b



实施例 5

向一个安装有ジムロ-ト冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗，
 内容积为 200ml 的 4 口烧瓶中加入全氟烷基乙醇 (CF_3CF_2
 $(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ($n=3 \sim 7$, n 的平均值 = 3.77)) 4.3g,
 加入 50ml 二氯甲烷和 50ml HCFC225, 在溶解完全后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物 0.5ml, 一边加热回流, 一边通过滴液漏斗慢慢滴下



(東レダウコ-ニング(株)制, 商品名 环氧改性硅油 SF8413)

(30.6g) 的二氯甲烷 (50ml) 溶液。加热搅拌 4 小时, 在用色谱法确认含氟醇消失后, 用水洗涤, 用 MgSO_4 干燥后过滤, 将滤液在减压下浓缩, 获得 31.3g 的乳白色油状物 (收率 90 %)。

关于实施例 5 的产物, 与实施例 1 同样地通过 NMR 测定, 下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构。

$^1\text{H NMR}$

δ 0 . 0 5 s (3 3 2 H) a 、 δ 0 . 4 5 m

(2 H) b 、

δ 1 . 5 5 m (2 H) a 、 δ 2 . 3 m (2 H) i 、

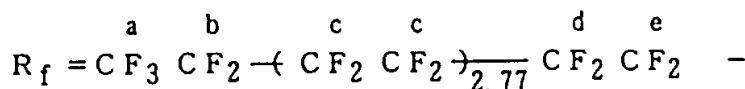
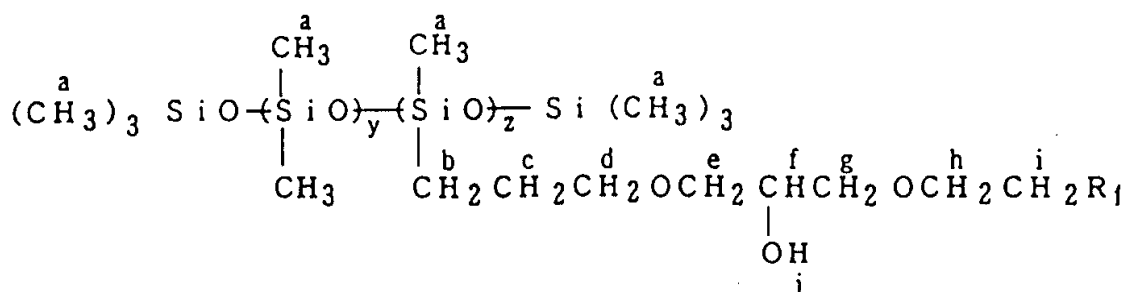
δ 3 . 2 ~ 3 . 8 m (9 H) d . e , f , g . h 、

$^{19}\text{F NMR}$

- 8 2 p p m (3 F) a 、 - 1 1 1 ~ - 1 1 4 p p m
(2 F) e 、

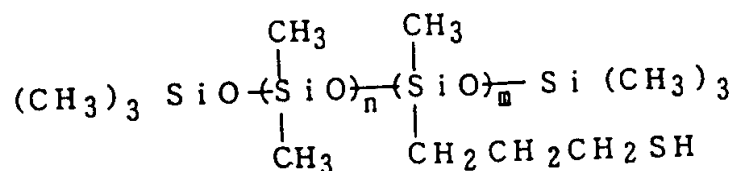
- 1 1 8 ~ - 1 2 4 p p m (1 3 F) c , d 、 - 1 2 6 p p m

(2 F) b



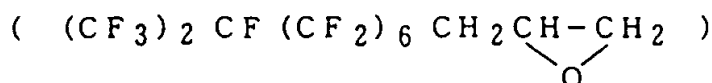
实施例 6

向一个安装有ジムロート冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗, 内容积为 100ml 的 4 口烧瓶中加入



(東レダウコ-ニング(株)制, 商品名 巯基改性硅油 BY16-838A)
33g, 加入三氯甲烷 50ml 后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物, 一边加热回流, 一边通过滴液漏斗慢慢地滴下全氟异壬基环氧丙烷



6.3g. 加热搅拌 1.5 小时, 在用气相色谱法确认该氧化物消失后, 用水洗涤, 用 MgSO_4 干燥后过滤, 将滤液在减压下浓缩, 获得 38g 的无色油状物。

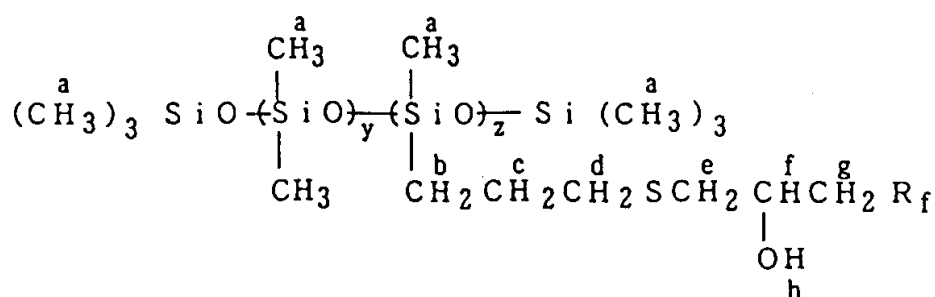
对实施例 6 的产物, 与实施例 1 同样地通过 NMR 测定, 下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的产物的化学结构。

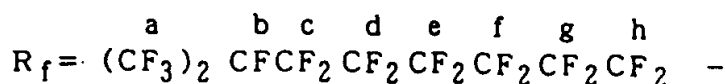
$^1\text{H NMR}$

$\delta 0.01 \text{ s } (300 \text{ H}) \text{ a}$ 、 $\delta 0.65 \text{ m } (2 \text{ H}) \text{ b}$ 、
 $\delta 1.67 \text{ m } (2 \text{ H}) \text{ c}$ 、 $\delta 2.3 \text{ m } (2 \text{ H}) \text{ g}$ 、
 $\delta 2.4 \sim 2.6 \text{ m } (4 \text{ H}) \text{ d, e}$ 、 $\delta 3.4 \sim 3.6 (1 \text{ H}) \text{ f}$

$^{19}\text{F NMR}$

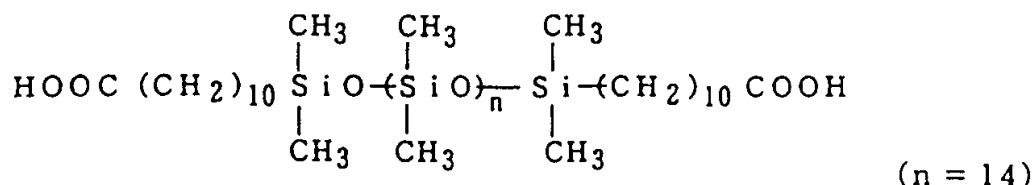
$-73 \text{ ppm } (6 \text{ F}) \text{ a}$ 、 $-113.5 \text{ ppm } (2 \text{ F}) \text{ h}$ 、
 $-116 \text{ ppm} \sim -125 \text{ ppm } (10 \text{ F}) \text{ c, d, e, f, g}$ 、
 $-187 \text{ ppm } (1 \text{ F}) \text{ b}$





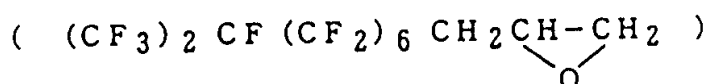
实施例 7

向一个安装有ジムロ-ト冷却管、温度计、氮气导入管、滴液漏斗，内容积为 100ml 的 4 口烧瓶中加入



(東レダウコ-ニング(株)制, 商品名 羧基改性硅油 BY16 - 750)
7g, 加入三氯甲烷 20ml 后用氮气置换。

加入 BF_3 乙醚配合物 0.5ml, 一边加热回流, 一边通过滴液漏斗慢慢地滴下全氟异壬基环氧丙烷



6.3g. 加热搅拌 4 小时, 在用气相色谱法确认该氧化物消失后, 用水洗涤, 用 MgSO_4 干燥后过滤, 将滤液在减压下浓缩, 获得 10g 淡黄色油状物 (收率 75 %) .

对实施例 7 的产物, 与实施例 1 同样地进行 NMR 测定, 下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的该产物的化学结构。

$^1\text{H NMR}$

$\delta 0.01 \text{ s } (96 \text{ H}) \text{ h}, \delta 0.55 \text{ m}$

$(4 \text{ H}) \text{ g},$

$\delta 1.3 \sim 1.5 \text{ br s } (32 \text{ H}) \text{ e, f},$

$\delta 2.3 \sim 2.4 \text{ m } (8 \text{ H}) \text{ a, d}, \delta 3.5 \text{ m}$

$(2 \text{ H}) \text{ b},$

δ 4 . 1 m (4 H) c

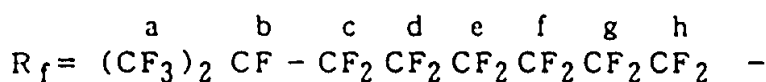
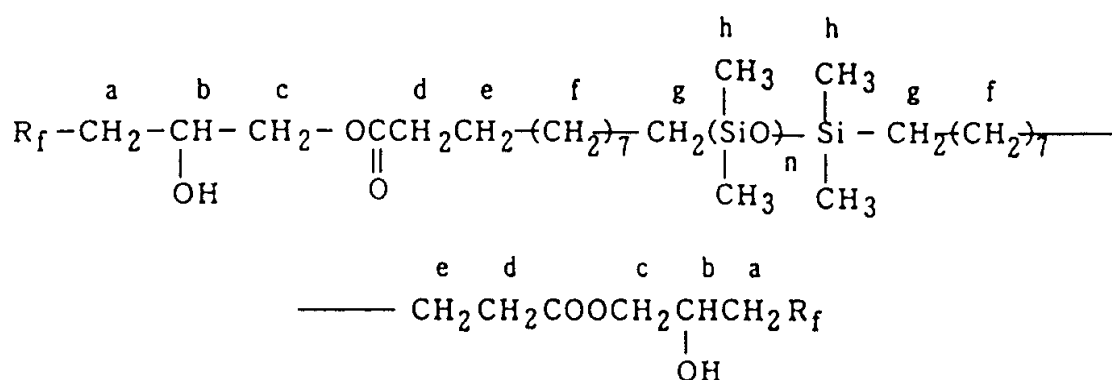
^{19}F N M R

- 7 3 p p m (6 F) a 、 - 1 1 3 . 5 p p m
(2 F) h 、

- 1 1 6 p p m ~ - 1 2 4 . 5 p p m (1 0 F)

c , d , e , f , g 、

- 1 8 7 p p m (1 F) b



参考例 1

除了使用 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 7.7g 代替实施例 1 中的 $(\text{CF}_3)_2$

$\text{CF}(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2$ 23.1g 之外, 其余与实施例 1 同样地进行, 获

得 43.9g 无色油状物 (收率 92 %) .

对参考例 1 的产物, 与实施例 1 同样地进行 NMR 测定, 下面示出测得的数据以及根据这些数据鉴定的该产物的化学结构.

^1H N M R

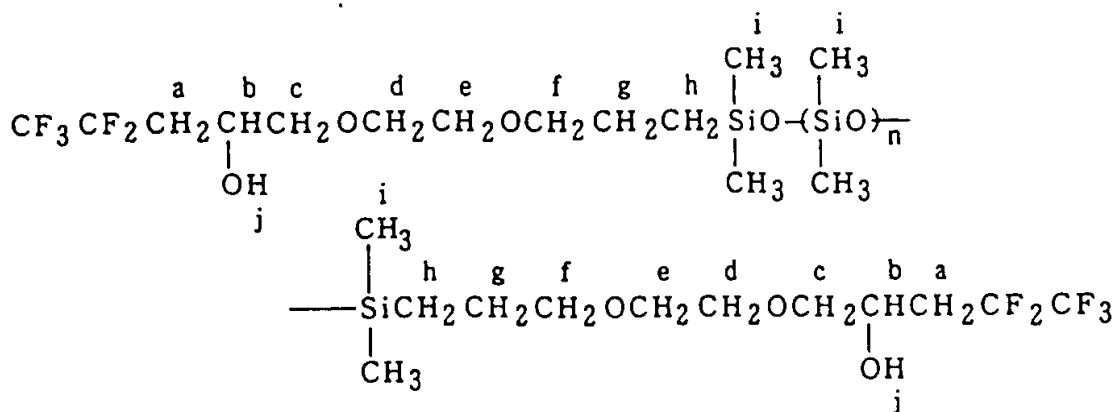
δ 0 . 0 1 s (1 5 2 H) i 、 δ 0 . 5 5 m

(4 H) h 、

δ 1 . 6 3 m (4 H) g 、 δ 4 . 2 5 s (2 H) j 、

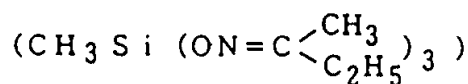
δ 3 . 3 ~ 3 . 8 m (1 8 H) b , c , d , e , f 、

δ 2 . 3 m (4 H) a



实施例 8

将作为成分 (A) 的由实施例 1 获得的化合物、作为成分 (B) 的固化剂



以及作为成分 (C) 的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 1 所示的配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着性涂覆剂用固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物刷涂在一个 7cm × 15cm 的铝板和内侧尺寸 6cm Φ × 1cm 的铝制金属模中, 在 150 ℃ 下加热 20 分钟, 进行固化, 获得了试验片。

对所获的试验片按照以下的试验方法进行评价。结果示于表 2 中。

表 1

	(A)成分(新化合物)		(B)成分(固化剂)		(C)成分(固化促进剂)		3成分合成浓度(%)	溶剂	溶剂量(%)	固化条件		膜厚
	化合物	%	化合物	%	化合物	%				℃	分	
8	实施例 1 获得的化合物	85		10	辛酸锡	5	100	-	-	150	20	10
9	实施例 1 获得的化合物	75	同上	25	无	-	100	-	-	200	60	12
10	实施例 1 获得的化合物	75	同上	20	钛酸四丁酯	5	100	-	-	150	20	15
11	实施例 1 获得的化合物	75	同上	20	辛酸锡	5	100	-	-	150	20	13
12	实施例 1 获得的化合物	75	同上	20	同上	5	100	八甲基环 硅氧烷	90	80	90	3
13	实施例 1 获得的化合物	75	同上	20	同上	5	100	-	-	150	20	11
14	实施例 1 获得的化合物	75	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	钛酸四丁酯	5	100	-	-	150	45	12
15	实施例 1 获得的化合物	75	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	30	18
16	实施例 2 获得的化合物	75	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3$	20	辛酸锡	5	100	-	-	150	20	9
17	实施例 2 获得的化合物	75	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{O}(\text{C}(\text{CH}_3)_2)_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	20	10

表 2

	接 触 角		折 射 率	透 明 性	相 容 性 (含 溶 剂 的 组 合 物)	涂 膜 外 观 (固 化 性)	脱 膜 力	成 形 品 表 面
	H ₂ O	正 十 六 烷						
8	117	71	1.390	透明	均匀地相溶	良好	A	A
9	115	69	1.394	"	"	"	A	A
10	116	70	1.393	"	"	"	A	A
11	116	71	1.392	"	"	"	A	A
12	115	70	1.392	"	"	"	A	A
13	112	69	1.405	"	"	"	A	A
14	115	70	1.392	"	"	"	A	A
15	120	72	1.378	"	"	"	A	A
16	117	70	1.393	"	"	"	A	A
17	117	70	1.393	"	"	"	A	A

实 施 例

按照如下步骤进行试验。

接触角测定：使用接触角计（协和界面化学(株)制），按照液滴法进行，测定5个液滴，取其平均值作为接触角。

脱膜性试验（脱膜剂的脱膜性能）：在一个内侧尺寸为6cm Φ $\times$ 1cm的铝制金属模中刷涂脱膜剂，将该金属模在150℃下加热20分钟以使该组合物固化，从而在金属模的内侧形成固化膜。

将下列组成的尿烷组合物用搅拌机充分搅拌，然后将其注入所说的金属模中。

サニレックス FA 912 ¹⁾	100 份
乙二醇	19 份
R - 11 三氯一氟甲烷	5 份
DABCO	0.9 份
(1, 4 - 二氮杂双环〔2, 2, 2〕辛烷	
二月桂酸二丁基锡	0.025 份
ミリオネ-ト MTL ²⁾	104 份

注：1)三洋化成(株)制的多羟基化合物；

2)日本ポリウレタン(株)制的异氰酸酯。

在室温下固化10分钟，在形成尿烷成形体之后，用一台拉伸试验机（拉伸速率20mm/min)通过在预成形过程中插入尿烷中的栓钉进行拉伸，测定其抗拉强度（g/cm²），按以下基准评价其脱膜性能。

A：100g/cm²以下。

B：100 g/cm²以上，200 g/cm²以下。

C：200 g/cm²以上，300 g/cm²以下。

D：300 g/cm²以上。

精加工性试验（成形品的表面精加工性）；对脱膜性试验中在脱膜后的尿烷成形体通过目测观察其表面精加工性，按下面所示基准进行评价。

A：表面的精加工性良好。

B：在部分表面上看到小孔。

C: 在全体表面上看到小孔。

实施例 9

将作为 (A) 成分的由实施例 1 获得的化合物和作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 分别地按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物涂刷在一个与实施例 8 同样的铝板和铝制金属模中, 按表 1 所示固化条件 (温度、时间) 进行固化, 获得了试验片。

对所获试验片进行了与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 10

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (钛酸四丁酯) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物按照与实施例 8 同样的方法涂在铝制的板和金属模中, 按表 1 的固化条件进行固化, 获得了试验片。对所获试验片进行了与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 11

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按照表 1 的固化条件进行固化, 获得了试验片。对所获的试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 12

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 和溶剂 (八甲基环硅氧烷) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 9 同样地按照表 1 的固化条件固化, 获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 1 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 13

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按照表 1 的固化条件进行固化, 获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 14

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (钛酸四丁酯) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按照表 1 的固化条件固化, 获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 15

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (钛酸四丁酯) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀, 获

得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 1 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 16

将作为 (A) 成分的实施例 2 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀，获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 1 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获的试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

实施例 17

将作为 (A) 成分的实施例 2 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 1 所示配合比例混合均匀，获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 1 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行了与实施例 8 同样的试验。结果示于表 2 中。

比较例 1

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得了本发明的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 2

将作为 (A) 成分的实施例 1 获得的化合物、作为 (B) 成分的固化剂 ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{smallmatrix})_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

对上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行了与实施例 8 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 3

将作为 (A) 成分的，在末端上具有 OH 基的聚二甲基硅氧烷 ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{HO}-\text{Si}-\text{O})_{60}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、作为 (B) 成分的固化剂

($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 4

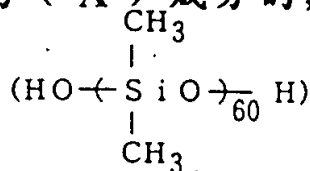
将作为 (A) 成分的，在末端上具有 OH 基的聚二甲基硅氧烷 ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ (\text{HO}-\text{Si}-\text{O})_{60}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$)、作为 (B) 成分的固化剂

($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 1 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 5

将作为 (A) 成分的，在末端上具有 OH 基的聚二甲基硅氧烷 (



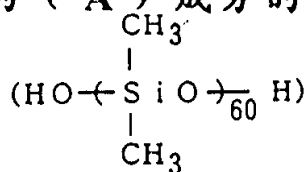
)、作为 (B) 成分的固化剂

($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 和溶剂 (HCFC-225) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 6

将作为 (A) 成分的，在末端上具有 OH 基的聚二甲基硅氧烷 (



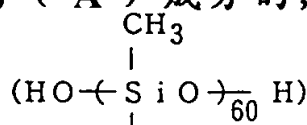
)、作为 (B) 成分的固化剂

($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 和作为 (C) 成分的固化促进剂 (辛酸锡) 和溶剂 (HCFC-225) 分别按照表 3 所示配合比例混合均匀，获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例 8 同样地按表 3 的固化条件进行固化，获得了试验片。对所获试验片进行与实施例 8 同样的试验。结果示于表 4 中。

比较例 7

将作为 (A) 成分的，在末端上具有 OH 基的聚二甲基硅氧烷 (



)、作为 (B) 成分的固化剂

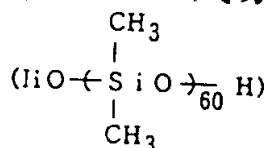
($\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 和 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 以及作为

(C)成分的固化促进剂(辛酸锡)分别按照表3所示配合比例混合均匀,获得一种的脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例8同样地按表3的固化条件进行固化,获得了试验片。对所获试验片进行与实施例8同样的试验。结果示于表4中。

比较例8

将作为(A)成分的,在末端上具有OH基的聚二甲基硅氧烷(



)、作为(B)成分的固化剂

($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)和作为(C)成分的固化促进剂(辛酸锡)分别按照表3所示配合比例混合均匀,获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例8同样地按表3的固化条件进行固化,获得了试验片。对所获试验片进行与实施例8同样的试验。结果示于表4中。

比较例9

将作为(A)成分的参考例1所获的化合物、作为(B)成分的固化剂($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)和作为(C)成分的固化促进剂(辛酸锡)分别按照表3所示配合比例混合均匀,获得一种脱膜剂、防水·防油剂、防污涂覆剂和非粘着涂覆剂用的固化性氟硅氧烷组合物。

将上述组合物与实施例8同样地按表3的固化条件进行固化,获得了试验片。对所获试验片进行与实施例8同样的试验。结果示于表4中。

表 3

	(A)成分(新化合物)		(B)成分(固化剂)		(C)成分(固化促进剂)		3成分合成浓度(%)	溶剂	溶剂量(%)	固化条件		膜厚(μm)	
	化合物	%	化合物	%	化合物	%				℃	分		
比较例	1	实施例 1 获得的化合物	94.5	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{ON}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5)_3$	0.5	辛酸锡	5	100	-	-	150	30	12
	2	同上	5	同上	90	同上	5	100	-	-	150	20	13
	3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{Si}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ (N=60)	75	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	20	17
	4	同上	75	$\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	45	10
	5	同上	75	同上	20	同上	5	10	HCFC-225	90	150	45	5
	6	同上	55	同上	40	同上	5	10	同上	90	150	45	2
	7	同上	55	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	45	10
	8	同上	75	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	45	11
	9	参考例 1 获得的化合物	75	$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	20	同上	5	100	-	-	150	20	15

表 4

	接 触 角		折 射 率	透 明 性	相 容 性 (含 溶 剂 的 组 合 物)	涂 膜 外 观 (固 化 性)	脱 膜 力	成 形 品 表 面
	H ₂ O	正 十 六 烷						
1	105	72	1.386	良好	均一	固化不充分	A	C
2	102	58	1.425	"	均一	良好	B	A
3	96	44	1.418	"	均一	良好	B	A
4	78	64	-	白浊	两层分离	固化不充分而 且不均匀	B	C
5	78	63	-	"	均一	"	B	C
6	85	68	-	"	均一	"	B	C
7	93	55	-	"	两层分离	"	B	C
8	106	60	-	良好	均一	良好	B	A
9	98	52	1.415	"	"	"	B	B

比

较

例

工业上利用的可能性

提供了一种新的氯硅氧烷化合物，由该化合物可以获得一种与常用固化剂的相溶性优良的新的固化性组合物。

另外，上述化合物可用于润滑剂和纤维用处理剂中，而且含有上述化合物和上述常用固化剂的固化性的组合物适合于作为脱膜剂、防水防油剂、防污性涂覆剂、非粘着性涂覆剂、光学用涂覆剂和密封剂使用。