

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710020567.5

[51] Int. Cl.

C08F 220/26 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 2/04 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01)

D06M 15/277 (2006.01)

D06M 101/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007 年 8 月 22 日

[11] 公开号 CN 101020731A

[22] 申请日 2007.3.12

[21] 申请号 200710020567.5

[71] 申请人 安徽大学

地址 230039 安徽省合肥市肥西路 3 号安徽
大学化学化工学院

[72] 发明人 刘庆安 孟祥春 孙艳松

[74] 专利代理机构 合肥金安专利事务所

代理人 金惠贞

权利要求书 2 页 说明书 12 页

[54] 发明名称

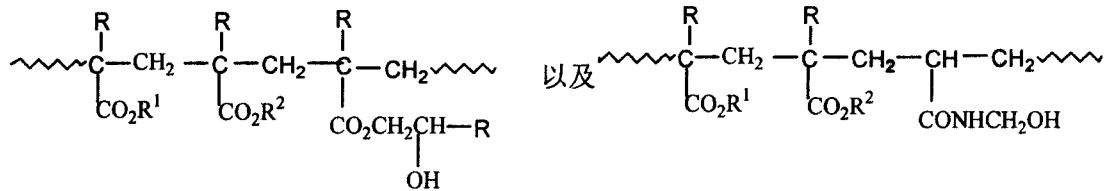
溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法，其特征是：(1)以含有羟基的丙烯酸酯(或丙烯酰胺)单体与一种以上的丙烯酸酯单体采用溶液聚合制备侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物，(2)在催化剂存在下，由等摩尔的含氟醇 R_fOH 与二异氰酸酯 $OCN - Z - NCO$ 反应，制备出的反应物 $R_fO_2CNH - Z - NCO$ 保留一个未反应的 $-NCO$ 基，(3)将前述两部分按一定量进行反应制备出本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯聚合物。该聚合物可作防水防油剂用于织物、皮革等。

1、溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法，其特征在于：

(1) 以含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 与一种以上的丙烯酸酯单体采用溶液聚合制备侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A，结构示意为：

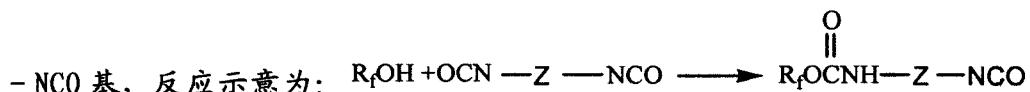


R=H, CH₃

R¹=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅

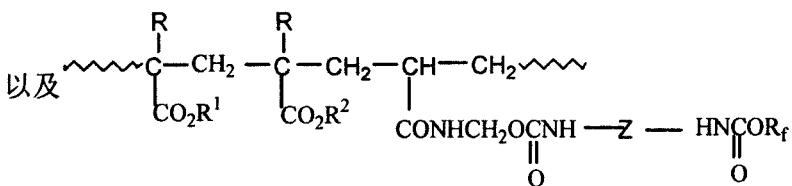
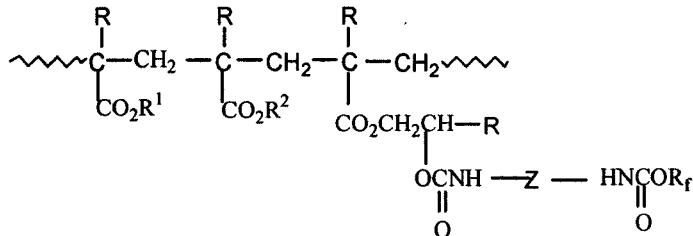
R²=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅, R¹

(2) 在催化剂存在下，由等摩尔的含氟醇 R_fOH 与二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 反应，制备得反应物 B，结构示意为：R_fO₂CNH-Z-NCO，反应物 B 保留一个未反应的



，含氟醇 R_fOH 与二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 的摩尔数均为含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 摩尔数的 0.8~1.2 倍。

(3) 将前述制备取得的侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A 和反应物 B 两部分进行反应，制得溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物；结构示意为：



R=H, CH₃

R¹=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅

R²=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅, R¹

2、根据权利要求 1 所述的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物 A 的制备方法，其特征在于：

(1) 所述侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A，采用含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 与一种以上丙烯酸酯单体在自由基引发剂过氧化二苯甲酰的存在

在下进行溶液聚合，过氧化二苯甲酰占整个聚合体系总量的 0.03~1.0%，聚合温度 70~100℃，时间 4~8 小时；

聚合反应所用溶剂为甲苯、或为二甲苯、或为丁酮、或为甲基异丁基甲酮、或为醋酸乙酯、或为醋酸丁酯，溶剂用量在整个聚合反应体系总量中占 33~85%；

含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 为丙烯酸 - β - 羟乙酯、或为丙烯酸 - β - 羟丙酯、或为 N - 羟甲基丙烯酰胺、或为甲基丙烯酸 - β - 羟乙酯、或为甲基丙烯酸 - β - 羟丙酯；在制备共聚物 A 所用共聚单体中占 1~25%；

所述一种以上丙烯酸酯单体为丙烯酸甲酯、或为丙烯酸乙酯、或为丙烯酸丁酯、或为丙烯酸 - 2 - 乙基己酯、或为丙烯酸月桂酯、或为甲基丙烯酸甲酯、或为甲基丙烯酸乙酯、或为甲基丙烯酸丁酯、或为甲基丙烯酸月桂酯，在制备共聚物 A 所用共聚单体中占 75~99%。

(2) 反应物 B，即所述含有一个未反应的 - NCO 基的化合物 $R_fO,CNH-Z-NCO$ ，由等摩尔的二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 和含氟醇 R_fOH 反应而成，反应是在溶剂中，催化剂存在下，反应温度 50~100℃，时间 2~6 小时；含氟醇与二异氰酸酯的摩尔数均为含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 摩尔数的 0.8~1.2 倍；

所用溶剂为丙酮、或为丁酮、或为环己酮、或为甲基异丁基甲酮、或为三氟甲基苯、或为三氟三氯乙烷、或为三氟乙烯、或为四氟乙烯，溶剂用量占整个反应体系总量的 20~80%；

所述二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 为 2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI)，或为异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)，或为甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI 含量约 80%)，或为对苯二异氰酸酯 (PPDI)，或为二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (MDI)，1, 6 - 己二异氰酸酯 (HDI)、或为萘 - 1, 5 - 二异氰酸酯 (NDI)、或为二环己基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (HMDI)；

所述含氟醇 R_fOH 为全氟己基乙醇、或为全氟辛基乙醇；或为 N - 羟乙基全氟辛酰胺、或为 N - 羟乙基全氟庚酰胺；或为 N - 甲基 - N - 羟乙基全氟辛基磺酰胺、或为 N - 乙基 - N - 羟乙基全氟辛基磺酰胺、或为 N - 丙基 - N - 羟乙基全氟辛基磺酰胺；

所述催化剂为二月桂酸二丁基锡、或为二醋酸二丁基锡、或为辛酸亚锡、或为三亚乙基二胺、或为 N - 乙基吗啡啉、或为 N, N'-二甲基环己胺、或为二乙烯三胺；催化剂用量为整个反应体系总量的 0.01%~2%；

(3) 将上述制备出的侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A 和反应物 B 两部分进行反应，制备出溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物；缩合温度 50~100℃，时间 2~6 小时。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法

技术领域

本发明涉及溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法，该聚合物可作防水防油剂用于织物、皮革等。

背景技术

众所周知，含有全氟侧链的丙烯酸酯共聚物具有优异的防水、防油性能和极低的表面张力，主要是由于上述含氟共聚物在固体表面成膜后，含氟侧链规则的向外整齐排列和伸展，从而发挥出优良的防水防油效果。因此在织物、皮革等多个领域获得应用。

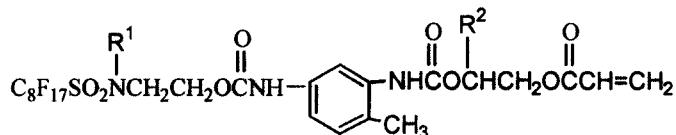
该类聚合物一般都是首先制备含有全氟烷基侧链的丙烯酸酯单体，一般有如下几种结构：

(1) 全氟烷基乙醇的丙烯酸酯，结构为 $R_f - CH_2CH_2O_2CCH = CH_2$ ， R_f 为 6~8 个碳原子的全氟烷基，即 $R_f = C_nF_{2n+1}$ ， $n=6\sim8$ 。

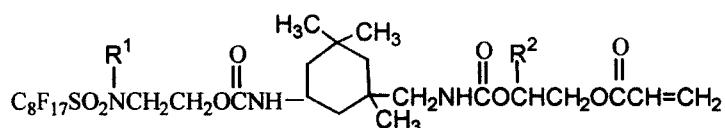
(2) 全氟庚酸或全氟辛酸先与乙醇胺反应形成 N-羟乙基全氟庚(辛)酰胺，再与丙烯酰氯反应形成丙烯酸酯，结构为 $R_fCONHCH_2CH_2O_2CCH = CH_2$ ， R_f 为全氟己基或全氟庚基，即 $R_f = C_nF_{2n+1}$ ， $n=6, 7$ 。

(3) N-烷基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺的丙烯酸酯，结构为 $R_fSO_2N(R)CH_2CH_2O_2CCH = CH_2$ ， R_f 为全氟辛基，即 $R_f = C_8F_{17}$ 。 R 为 1~3 个碳原子的烷基，即 $R = C_nH_{2n+1}$ ， $n = 1 \sim 3$ 。

(4) N-烷基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺先与等摩尔的 2, 4-TDI (或 IPDI) 反应，然后再与等摩尔丙烯酸羟乙酯或羟丙酯缩合，结构为：；

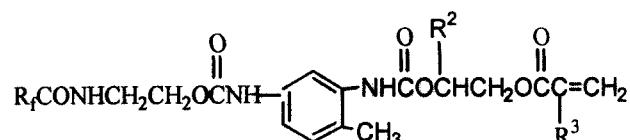


或



R^1 为 1~3 个碳的烷基， R^2 为 H, CH_3 。

(5) N-羟乙基全氟庚(辛)酰胺先与等摩尔的 2, 4-TDI 反应，然后再与等摩尔丙烯酸-β-羟乙酯或羟丙酯缩合，结构为：



R_f 为 $-C_7F_{15}$, $-C_6F_{13}$; R^2 为 H, CH_3 ; R^3 为 H, CH_3 。

由于上述单体单独形成聚合物的物理性能较差，通常需要与一种或几种非氟单体形成共聚物以提高使用性能。

含有全氟烷基侧链的聚合物具有一定防水、防油性必须使全氟烷基侧链足够长，通常全氟烷基应不少于6个碳原子，但是长侧链全氟烷基聚合物在常用溶剂中溶解性不好，特别是上述(1)~(3)类单体所形成的共聚物通常只能溶解在少数含氟或含有其它卤素的溶剂中，出于环保的考虑，目前用这几类单体制备的含氟丙烯酸酯共聚物基本上都是采用乳液聚合方法制备的，乳液聚合在制备过程中需要加入表面活性剂、助溶剂等，如果控制条件不当则发生分层现象，这对于含氟丙烯酸酯单体的乳液共聚来说尤其明显，还存在产品贮存稳定性差、成膜物理性能较差等问题。最让人感到无奈的是产品适用面窄，通用性不好，需要针对某个具体应用对象做量身定制的产品。

上述(1)~(3)类单体所形成的共聚物性能下降很快，即存在耐久性问题，最初人们认为是由于防水防油剂脱落所致，现在已经明白是由于该类聚合物全氟烷基侧链取向混乱所致。当该类聚合物在固体表面成膜后只有含氟侧链规则向外整齐排列和伸展，才能发挥出优良的防水防油效果。

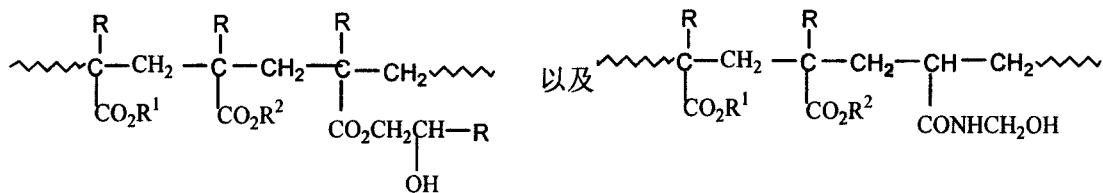
相比(1)~(3)类单体，(4)、(5)两类单体及由它们形成的共聚物溶解性能应该有所改善，即它们不会仅仅溶解于少数几种含氟的溶剂。上述(4)、(5)两类单体由于单体分子中能形成比(1)~(3)类单体更多的氢键，可以减轻全氟烷基侧链取向混乱的情况，使全氟烷基侧链保持固定的定向排列，还可以增加共聚物与底物的结合牢度。但是相比(1)~(3)类单体，(4)、(5)两类单体的竞聚率与共聚的其他单体相差更大，如果继续采用乳液聚合肯定不如采用溶液聚合效果好。毕竟，在本发明提出的方法中采用溶液聚合可以通过调节某种单体在反应器中的浓度以达到预期的目的。

除了价格因素之外，上述存在的问题阻碍了该类聚合物的广泛应用。

发明内容

由于上述本领域存在的不足，本发明从性能方面的考虑并结合本发明的制备方法特点，提供了溶剂型含氟丙烯酸酯聚合物的制备方法，具体步骤如下：

1、以含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体M与一种以上的丙烯酸酯单体采用溶液聚合制备侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物A，结构示意为：

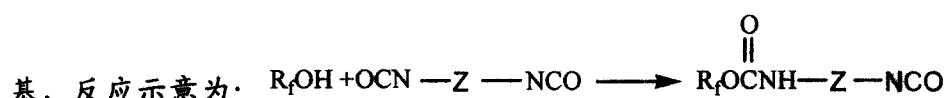


R=H, CH₃

R¹=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅

R²=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅, R¹

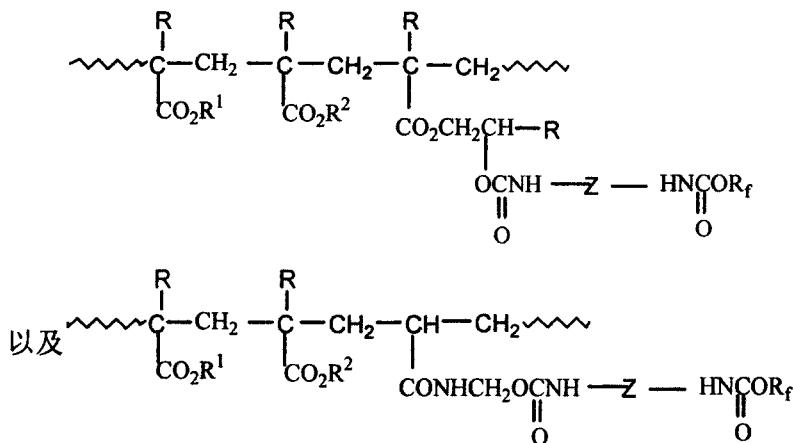
2、在催化剂存在下，由等摩尔的含氟醇R_fOH与二异氰酸酯OCN-Z-NCO反应，制备得反应物B，结构示意为：R_fO₂CNH-Z-NCO，反应物B保留一个未反应的-NCO基，反应示意为：



，含氟醇R_fOH与二异氰酸酯OCN-Z-NCO的摩尔数均为含有羟基的丙烯酸酯或丙烯

酰胺单体 M 摩尔数的 0.8~1.2 倍。

3、将前述制备取得的侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A 和反应物 B 两部分进行反应，制得溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物；结构示意为：



R=H, CH₃

R¹=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅

R²=CH₃, C₂H₅, C₄H₉, CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉, C₁₂H₂₅, R¹。

以下是对本发明所作的更加详尽的描述：

一、本发明中所制备的侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A：

侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A，是以含有羟基的丙烯酸酯（或丙烯酰胺）单体 M 与一种以上的丙烯酸酯单体在自由基引发剂过氧化二苯甲酰的存在下进行溶液聚合，聚合温度 70~100℃，时间 4~8 小时。

引发剂过氧化二苯甲酰用量为整个聚合反应体系总量的 0.03~1.0%，聚合速率与引发剂浓度平方根成正比，分子量和引发剂用量的平方根成反比，引发剂用量过大将使共聚物分子量大大降低影响产品性能，但过小则聚合速度过慢。

温度对聚合反应影响较大，温度升高聚合速度加快，分子量下降，反应温度的确定还要考虑引发剂的半衰期温度，使加入的引发剂过氧化二苯甲酰在一定时间内持续有效。

本发明所使用的含有羟基的丙烯酸酯（或丙烯酰胺）单体 M 包括：丙烯酸-β-羟乙酯、丙烯酸-β-羟丙酯、N-羟甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酸-β-羟乙酯、甲基丙烯酸-β-羟丙酯。在制备共聚物 A 的丙烯酸酯单体中占 1~25%。

本发明所使用的其它不饱和单体包括：丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸-2-乙基己酯、丙烯酸月桂酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸月桂酯等；在制备共聚物 A 的丙烯酸酯单体中占 75~99%。

溶剂选自：甲苯、二甲苯、丁酮、甲基异丁基甲酮、醋酸乙酯、醋酸丁酯等。在共聚反应体系总量中占 33~85%。

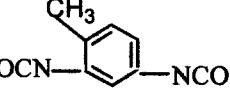
溶剂选择主要是考虑溶解能力，对聚合反应有无影响如链转移常数是否较高。溶剂用量主要考虑对单体浓度的影响，后者对共聚物分子量有影响。

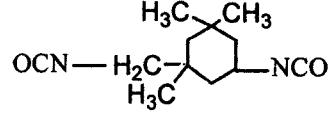
二、本发明中所制备的反应物 B，含有一个未反应的-NCO 基，由等摩尔的二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 与含氟醇 R_fOH 反应而成，结构示意为：R_fO₂CNH-Z-NCO。

制备上述反应物 B 是在催化剂存在下，二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 与等摩尔的含

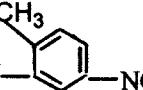
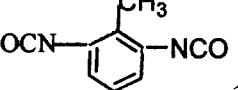
氟醇 R_fOH 进行反应，反应温度 50~100℃，时间 2~6 小时。二异氰酸酯与等摩尔含氟醇反应后的所得产物 $R_fO_2CNH-Z-NCO$ ，即反应物 B 保留一个未反应的 -NCO 基。含氟醇 R_fOH 与二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 的摩尔数相等，且均为含有羟基的丙烯酸酯或丙烯酰胺单体 M 摩尔数的 0.8~1.2 倍。

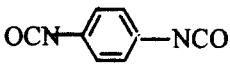
二异氰酸酯 OCN-Z-NCO 包括：

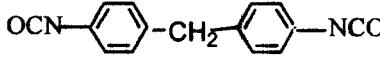
2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI)，

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)，

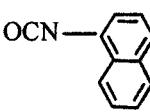
甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI) 含量约 80%，2, 6-TDI 含量约 20%，

 含量 80%， 含量 20%

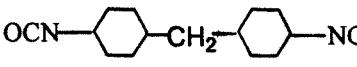
对苯二异氰酸酯 (PPDI)，

二苯基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (MDI)，

1, 6 - 己二异氰酸酯 (HDI)， $OCN-(CH_2)_6-NCO$



萘 - 1, 5 - 二异氰酸酯 (NDI)，

二环己基甲烷 - 4, 4' - 二异氰酸酯 (HMDI)， 等。

选择二异氰酸酯主要考虑两个 -NCO 的反应活性是否相差较大，活性相差越大越有利于二异氰酸酯与等摩尔含氟醇反应后保留一个未反应的 -NCO 基。如果两个 -NCO 基活性一样则就有较多的副产物形成，即有的二异氰酸酯两个 -NCO 都被反应掉，形成一个二异氰酸酯连接两个氟醇，这样的话就不能与侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物 A 反应。2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI) 中 2 个 -NCO 基反应活性相差较大，4 - NCO 活性比 2 - NCO 高 6.7 倍 (50℃) 和 4.7 倍 (72~74℃)，但使用 2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI) 涂层有变黄的倾向。对于异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 而言情况比较复杂，无催化剂情况下，仲 - NCO 基比伯 - NCO 基活性快 5.5 倍 (20℃, 正丁醇)，如用二月桂酸二丁基锡催化，仲 - NCO 基比伯 - NCO 基活性快 11.5 倍 (20℃, 正丁醇)，但如使用三亚乙基二胺催化，则伯 - NCO 基比仲 - NCO 基活性大。对苯二异氰酸酯 (PPDI) 尽管两个 -NCO 基无活性差异，但一个 -NCO 基反应后由于形成氨基甲酸酯，相对于原来的 -NCO 基吸电子效应下降，使另一个未反应的 -NCO 基钝化，使用对苯二异氰酸酯 (PPDI) 涂层也有变黄的倾向。

二异氰酸酯分子中两个 -NCO 基反应活性差别越大，反应选择性越好，对于本发明制备的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物越有利。因此对于本发明来说使用 2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI)，异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)，甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI 含量约 80%)，对苯二异氰酸酯 (PPDI) 等比使用二苯基甲烷 - 4,

4'-二异氰酸酯(MDI)、1,6-己二异氰酸酯(HDI)、萘-1,5-二异氰酸酯(ndi)、二环己基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(HMDI)等效果好。

含氟醇 R_fOH 包括：

全氟己基乙醇 $C_6F_{13}CH_2CH_2OH$

全氟辛基乙醇 $C_8F_{17}CH_2CH_2OH$

N-羟乙基全氟辛酰胺 $C_7F_{15}CONHCH_2CH_2OH$

N-羟乙基全氟庚酰胺 $C_6F_{13}CONHCH_2CH_2OH$

N-甲基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 $C_8F_{17}SO_2N\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix}CH_2CH_2OH$

N-乙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 $C_8F_{17}SO_2N\begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix}CH_2CH_2OH$

N-丙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 $C_8F_{17}SO_2N\begin{matrix} C_3H_7 \\ | \\ C_3H_7 \end{matrix}CH_2CH_2OH$ 等。

催化剂选自：二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡、辛酸亚锡、三亚乙基二胺、N-乙基吗啡啉、N、N'-二甲基环己胺、二乙烯三胺。

二月桂酸二丁基锡、二醋酸二丁基锡、辛酸亚锡等有机锡化合物对芳香族或脂肪族异氰酸酯与伯醇反应均有较强的催化作用，催化-NCO基与伯醇的反应能力比叔胺要强得多，有机锡化合物作为催化剂并留在产物中，有可能会在产品应用过程中，在光照射下促进聚合物降解老化。使用胺类则无此担忧，叔胺对芳香族二异氰酸酯TDI有较强的催化作用，但是对脂肪族二异氰酸酯如HDI催化作用极弱。三亚乙基二胺因其N原子无空间位阻影响催化能力较强。

溶剂包括：丙酮、丁酮、环己酮、甲基异丁基甲酮、三氟甲基苯、三氟三氯乙烷、三氟乙烯、四氟乙烯等。

溶剂选择主要是考虑溶解能力，对-NCO基的反应性有无影响

三、溶剂型含氟丙烯酸酯聚合物的制备：

将前述制备取得的侧链含有羟基的丙烯酸酯共聚物A和反应物B两部分进行反应，反应温度50~100℃，时间2~6小时。制得溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

从以上的描述中可以看出，本发明所提出的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备方法简单易行。相对于背景技术提及的(1)~(3)类单体所形成的共聚物，本发明所述的含氟丙烯酸酯共聚物分子中能形成更多的氢键，可以减轻全氟烷基侧链取向混乱的情况，使全氟烷基侧链保持固定的定向排列，从而延缓防水防油性能的下降，同时增加共聚物与底物的结合牢度，改善背景技术提及的(1)~(3)类单体所形成的共聚物产品适用面窄，通用性不好的状况。另外背景技术提及的(4)~(5)类单体的竞聚率与共聚的其他单体相差较大，采用乳液聚合的方法得到的共聚物结构链节比均一性不会很理想，有可能影响共聚物的性能，而采用本发明的制备方法可以在制备共聚物A时采用不同的单体比来解决这一问题。乳液聚合过程中如果控制条件不当则发生分层现象，这对于含氟丙烯酸

酯单体的乳液共聚来说尤其明显，产品还存在贮存稳定性差、成膜物理性能较差等问题。

具体实施方式

下面通过实施例更具体地对本发明作进一步地说明，但不是为了限定本发明。

实施例 1

共聚物 A 的制备：

在四口瓶中加入甲苯 140g，通入氮气置换内部空气后，升温至 85℃，搅拌下滴加由丙烯酸甲酯 100.0g、丙烯酸丁酯 28.4g、丙烯酸 - β - 羟乙酯 11.6g (0.1mol) 及溶解其中的过氧化二苯甲酰 0.3g 组成的混合液，维持反应温度 83~87℃，约 2 小时滴完。滴完后继续反应 2 小时，补加溶有 0.1g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，继续维持反应 2 小时，降温，向四口瓶中补甲苯至瓶内物总重 700g，停止搅拌。制备的共聚物 A 浓度为 20%。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入环己酮 90g，2, 4 - 甲苯二异氰酸酯 17.4g (0.1mol)、二月桂酸二丁基锡 0.1g，升温至 75℃。搅拌下滴加全氟己基乙醇 36.4g (0.1mol) 与环己酮 125g 的混合液，滴完后继续于 75℃ 搅拌反应 3 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，升温至 75~80℃ 搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 2

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入甲基异丁基甲酮 90g，甲苯二异氰酸酯 (2, 4-TDI 含量约 80%) 17.4g (0.1mol)、二醋酸二丁基锡 0.1g，升温至 75℃。搅拌下滴加全氟辛基乙醇 46.4g (0.1mol) 与甲基异丁基甲酮 165g 的混合液，滴完后继续搅拌反应 3 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，升温至 75~80℃ 搅拌反应 4 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 3

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入丙酮 100g，异佛尔酮二异氰酸酯 17.8g (0.08mol)、辛酸亚锡 0.035g，升温至 50℃。搅拌下滴加全氟辛基乙醇 37.1g (0.08mol) 与丙酮 120g 的混合液，滴完后继续搅拌反应 6 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 50℃ 搅拌

反应 6 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 4

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入三氟甲苯 12.8g，对苯二异氰酸酯 12.8g (0.08mol)、三亚乙基二胺 1.2g，升温至 70℃。搅拌下滴加 N-羟乙基全氟辛酰胺 36.6g (0.08mol) 与三氟甲苯 36.6g 的混合液，滴完后继续反应 4 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 50%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 先加入三氟甲苯 153g 稀释至不挥发份浓度约为 20%，然后加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 75℃继续搅拌反应 4 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 5

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入三氟三氯乙烷 10.2g，二苯基甲烷 -4, 4' - 二异氰酸酯 30.0g (0.12mol)、N-乙基吗啡啉 2.0g，升温至 70℃。搅拌下滴加 N-羟乙基全氟庚酰胺 48.9g (0.12mol) 与三氟三氯乙烷 10g 的混合液，滴完后维持 75℃继续反应 4 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 80%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 先加入三氟三氯乙烷 297g 稀释至不挥发份浓度约为 20%，然后加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 75℃搅拌反应 4 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 6

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入三氯乙烯 63g，1, 6-己二异氰酸酯 20.2g (0.12mol)、二乙烯三胺 1.0g，升温至 60℃。搅拌下滴加 N-甲基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 66.9g (0.12mol) 与三氯乙烯 67g 的混合液，滴完后维持 60℃继续反应 5 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 40%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 先加入三氯乙烯 218g 稀释至不挥发份浓度约为 20%，然后加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 60℃搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 7

共聚物 A 的制备：

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入四氯乙烯 45g, 2, 4-甲苯二异氰酸酯 20.9g (0.12mol)、二乙烯三胺 0.5g, 升温至 60℃。搅拌下滴加 N-乙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 68.6g (0.12mol) 与四氯乙烯 164g 的混合液, 滴完后维持 60℃继续反应 5 小时。降温, 得反应物 B 的溶液, 其中不挥发份浓度为 30%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 先加入四氯乙烯 151g 稀释至不挥发份浓度约为 20%, 然后加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中, 维持 60℃搅拌反应 5 小时, 降温, 停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 8**共聚物 A 的制备：**

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入丁酮 100g, 萘-1, 5-二异氰酸酯 25.2g (0.12mol)、N,N'-二甲基环己胺 0.5g, 升温至 65℃。搅拌下滴加 N-丙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 70.2g (0.12mol) 与丁酮 282g 的混合液, 滴完后维持 65℃继续搅拌反应 5 小时。降温, 得反应物 B 的溶液, 其中不挥发份浓度约为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中, 维持 65℃搅拌反应 5 小时, 降温, 停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 9**共聚物 A 的制备：**

与实施例 1 相同。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入甲基异丁基甲酮 100g, 二环己基甲烷-4, 4'-二异氰酸酯 31.5g (0.12mol)、三亚乙基二胺 0.3g, 升温至 70℃。搅拌下滴加 N-乙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 68.6g (0.12mol) 与甲基异丁基甲酮 298g 的混合液, 滴完后维持 100℃继续搅拌反应 2 小时。降温, 得反应物 B 的溶液, 其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中, 维持 100℃继续搅拌反应 2 小时, 降温, 停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 10**共聚物 A 的制备：**

与实施例 1 相同。

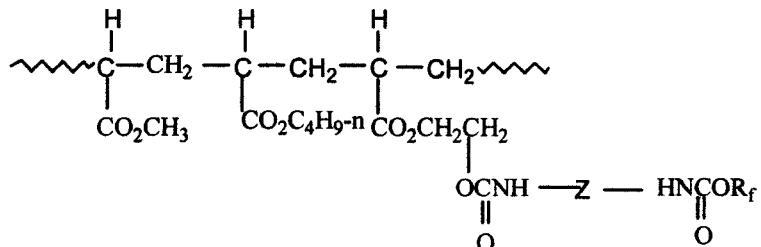
反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入环己酮 100g, 异佛尔酮二异氰酸酯 22.2g (0.1mol)、辛酸亚锡 0.07g, 升温至 70℃。搅拌下滴加 N-甲基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 55.7g (0.1mol) 与环己酮 212g 的混合液, 滴完后继续搅拌反应 6 小时。降温, 得反应物 B 的溶液, 其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物B加入内有前述制备的共聚物A的四口瓶中，维持75℃搅拌反应5小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例1~10含氟丙烯酸酯共聚物结构示意如下：



上述结构示意图中，-Z-和-R_f见下表：

实施例序号	-Z-	-R _f
1		-CH ₂ CH ₂ C ₆ F ₁₃
2	; (少量)	-CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇
3		-CH ₂ CH ₂ C ₈ F ₁₇
4		-CH ₂ CH ₂ HNCC ₇ F ₁₅
5		-CH ₂ CH ₂ HNCC ₆ F ₁₃
6	- (CH ₂) ₆ -	-CH ₂ CH ₂ NO ₂ SC ₈ F ₁₇
7		-CH ₂ CH ₂ NO ₂ SC ₈ F ₁₇
8		-CH ₂ CH ₂ NO ₂ SC ₈ F ₁₇
9		-CH ₂ CH ₂ NO ₂ SC ₈ F ₁₇
10		-CH ₂ CH ₂ NO ₂ SC ₈ F ₁₇

实施例11

共聚物A的制备：

在四口瓶中加入醋酸丁酯140g和丙烯酸月桂酯6.0g，通入氮气置换内部空气后，升温至85℃，搅拌下滴加由丙烯酸甲酯115.0g、丙烯酸月桂酯6.0g、丙烯酸-β-羟丙酯13.0g(0.1mol)及溶解其中的过氧化二苯甲酰0.4g组成的混合液，维持反应温度83~87℃，约2小时滴完。滴完后继续搅拌反应2小时，

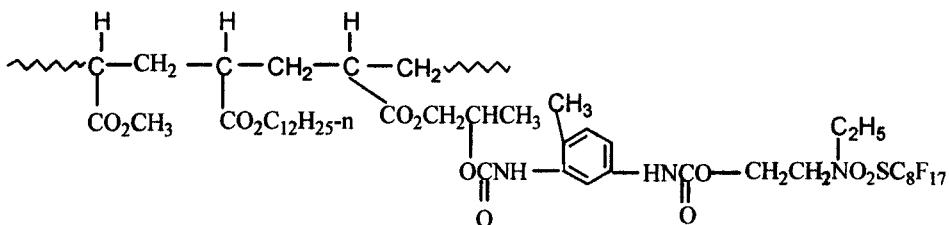
补加溶有 0.2g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，继续维持反应 2 小时。停止搅拌向四口瓶中补醋酸丁酯至瓶内物总重 700g，使制备的共聚物 A 浓度为 20%。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入丁酮 100g，2，4-甲苯二异氰酸酯 17.4g (0.1mol)、二月桂酸二丁基锡 0.1g，升温至 70℃。搅拌下滴加 N-乙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 57.1g (0.1mol) 与丁酮 198g 的混合液，滴完后继续搅拌反应 5 小时。降温，停止搅拌。得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，回流下搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。结构示意如下：



实施例 12

共聚物 A 的制备：

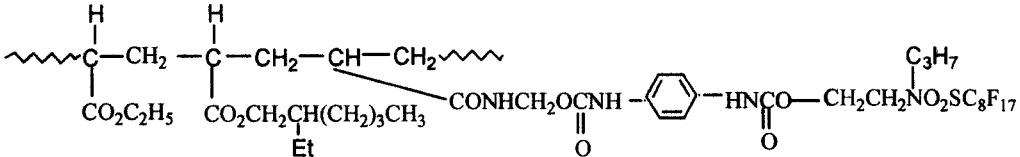
在四口瓶中加入醋酸乙酯 70g 和丙烯酸-2-乙基己酯 10.0g，通入氮气置换内部空气后，升温至 75℃，搅拌下滴加由丙烯酸乙酯 120.0g、丙烯酸-2-乙基己酯 8.6g、N-羟甲基丙烯酰胺 1.4g (13.85mmol) 及溶解其中的过氧化二苯甲酰 1.4g 组成的混合液，维持反应温度 75~77℃，约 2 小时滴完。滴完后继续反应 2 小时，补加溶有 0.7g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，再继续维持于 75℃ 反应 2 小时。停止搅拌向四口瓶中补醋酸乙酯至瓶内物总重 700g，使制备的共聚物 A 浓度为 20%。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入丙酮 8.8g，对苯二异氰酸酯 2.2g (13.85mmol)、三亚乙基二胺 1.0g，升温至 56℃，回流，搅拌下滴加 N-丙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 8.1g (13.85mmol) 与丙酮 30g 的混合液，滴完后继续回流搅拌反应 6 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度约为 20%。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，升温至回流后搅拌反应 6 小时，得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。结构示意如下：



实施例 13

共聚物 A 的制备：

在四口瓶中加入二甲苯 500g 和甲基丙烯酸月桂酯 14.0g，通入氮气置换内部空气后，升温至 95~100℃，搅拌下滴加由二甲苯 293g、甲基丙烯酸甲酯

100.0g、甲基丙烯酸月桂酯 13.0g、甲基丙烯酸 - β - 羟乙酯 13.0g (0.1mol) 及溶解其中的过氧化二苯甲酰 0.2g 组成的混合液，维持反应温度 95~100℃，约 2 小时滴完。滴完后继续反应 2 小时，补加溶有 0.08g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，继续维持反应 1 小时。停止搅拌，改反应装置为蒸馏装置，蒸出溶剂 242g，使瓶内物总重 700g，制备的共聚物 A 浓度为 20%。

反应物 B 的制备：

与实施例 10 相同。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 75℃ 搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 14

共聚物 A 的制备：

在四口瓶中加入丁酮 140g，通入氮气置换内部空气后，升温至 70℃，搅拌下滴加由甲基丙烯酸乙酯 100.0g、甲基丙烯酸丁酯 25.6g、甲基丙烯酸 - β - 羟丙酯 14.4g (0.1mol) 及溶解其中的过氧化二苯甲酰 0.4g 组成的混合液，维持反应温度 70℃，约 2 小时滴完。滴完后继续反应 4 小时，补加溶有 0.1g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，继续维持反应 2 小时。停止搅拌向四口瓶中补丁酮至瓶内物总重 700g，使制备的共聚物 A 浓度为 20%。

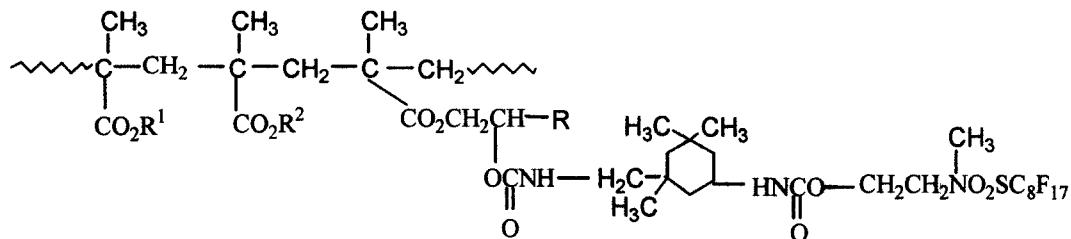
反应物 B 的制备：

与实施例 10 相同。

溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 70℃ 搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。

实施例 13~14 含氟丙烯酸酯共聚物结构示意如下：



上述结构示意中，

实施例 13: $R^1=CH_3$ $R^2=n-C_{12}H_{25}$ $R=H$

实施例 14: $R^1=C_2H_5$ $R^2=n-C_4H_9$ $R=CH_3$

实施例 15

共聚物 A 的制备：

在四口瓶中加入甲基异丁基甲酮 140g，通入氮气置换内部空气后，升温至 87℃，搅拌下滴加由甲基丙烯酸乙酯 70.0g、丙烯酸乙酯 35.0g、甲基丙烯酸 - β - 羟丙酯 35.0g (0.243mol) 及溶解其中的过氧化二苯甲酰 0.3g 组成的混合液，维持反应温度 85~90℃，约 2 小时滴完。滴完后继续反应 2 小时，补加溶

有 0.1g 过氧化二苯甲酰的甲苯溶液 10 毫升，再继续维持反应 2 小时。停止搅拌向四口瓶中补甲基异丁基甲酮至瓶内物总重 700g，使制备的共聚物 A 浓度为 20 %。

反应物 B 的制备：

在另一四口瓶中加入甲基异丁基甲酮 125g，2，4-甲苯二异氰酸酯 42.3g (0.243mol)、二月桂酸二丁基锡 0.09g，升温至 70℃。搅拌下滴加 N-乙基-N-羟乙基全氟辛基磺酰胺 138.8g (0.243mol) 与甲基异丁基甲酮 600g 的混合液，滴完后继续反应 5 小时。降温，得反应物 B 的溶液，其中不挥发份浓度为 20 %。

溶剂型含氟丙烯酸酯的制备：

将上述反应物 B 加入内有前述制备的共聚物 A 的四口瓶中，维持 70℃ 搅拌反应 5 小时，降温，停止搅拌。得本发明的溶剂型含氟丙烯酸酯共聚物。结构示意如下：

