



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101094877 B

(45) 授权公告日 2011. 12. 21

(21) 申请号 200580045326. 5

(22) 申请日 2005. 12. 12

(30) 优先权数据

11/027, 633 2004. 12. 28 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007. 06. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/044846 2005. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02006/071498 EN 2006. 07. 06

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

(72) 发明人 乔治·G·I·摩尔

拉梅什·C·库马尔 裘再明

约翰·C·克拉克

凯坦·P·亚里瓦拉

托马斯·P·克伦

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 郁春艳 郭国清

(51) Int. Cl.

C08G 18/28(2006. 01)

(56) 对比文件

US 20030026997 A1, 2003. 02. 06, 说明书第 [0313]-[0318] 段, 表 4.

US 20040147188 A1, 2004. 07. 29, 说明书第 [0064] 段 - 第 [0145] 段.

审查员 陈辉

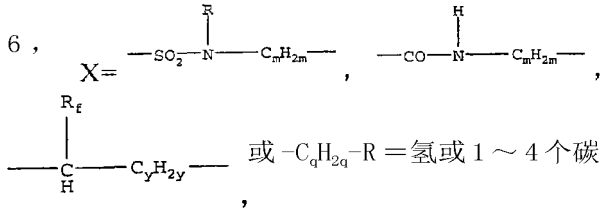
权利要求书 2 页 说明书 15 页

(54) 发明名称

防水和防油的氟代氨基甲酸酯和氟代脲

(57) 摘要

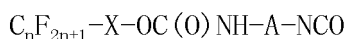
一种氟化学化合物, 包括 (a) 和 (b) 的反应产物: (a) 是如下物质的反应产物, (i) 下式所代表的至少一种氟化学醇: $C_nF_{2n+1}-X-OH$, 其中: $n = 1 \sim 6$,



原子的烷基, $m = 2 \sim 8$, $R_f = C_nF_{2n+1}$, $y = 0 \sim 6$, 和 $q = 1 \sim 8$; 和 (ii) 至少一种非支化的对称的二异氰酸酯, 和 (b) 包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的至少一种共反应物。

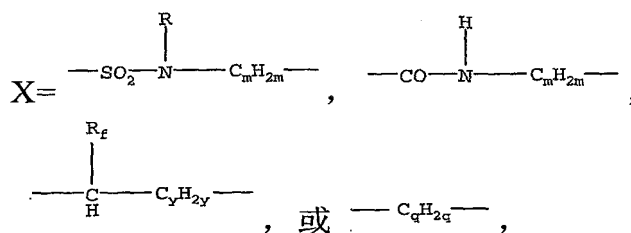
1. 一种氟化学化合物,包括 (a) 和 (b) 的反应产物:

(a) 由如下通式所代表的至少一种氟化异氰酸酯:



其中:

$n = 1 \sim 6$,



R = 氢或 1 ~ 4 个碳原子的烷基,

$m = 2 \sim 8$,

$\text{R}_f = \text{C}_n\text{F}_{2n+1}$,

$y = 0 \sim 6$,

$q = 1 \sim 8$, 和

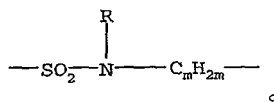
A = 非支化的对称的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基; 和

(b) 包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的至少一种共反应物。

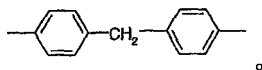
2. 权利要求 1 的氟化学化合物, 其中 $n = 1 \sim 5$ 。

3. 权利要求 2 的氟化学化合物, 其中 $n = 4$ 。

4. 权利要求 1 的氟化学化合物, 其中 X 是



5. 权利要求 1 的氟化学化合物, 其中 A 是



6. 权利要求 1 的氟化学化合物, 其中所述共反应物是聚硫醇。

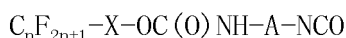
7. 一种涂料组合物, 包括溶剂和权利要求 1 所述的氟化学化合物。

8. 权利要求 7 的涂料组合物, 其中所述涂料组合物是防粘涂料。

9. 一种制品, 包括具有用权利要求 7 所述的涂料组合物涂布的一个或更多个表面的基底。

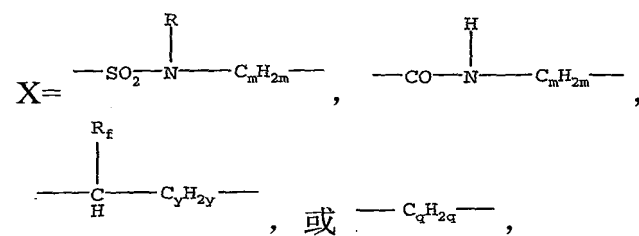
10. 如权利要求 9 所述的制品, 其中所述基底是硬质基底或纤维基底。

11. 一种制造氟化学化合物的方法, 包括: 使 (a) 包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的至少一种化合物与 (b) 下式所代表的至少一种氟化异氰酸酯反应:



其中:

$n = 1 \sim 6$,



R = 氢或 1 ~ 4 个碳原子的烷基,

m = 2 ~ 8,

R_f = C_nF_{2n+1},

y = 0 ~ 6,

q = 1 ~ 8, 和

A = 非支化的对称的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。

防水和防油的氟代氨基甲酸酯和氟代脲

发明领域

[0001] 本发明涉及防水和防油的氟化学物,如氟代氨基甲酸酯和氟代脲,以及制造这些氟化学物的方法。

背景技术

[0002] 含有氨基甲酸酯键的各种氟化树脂具有防油和防水性能是已知的(参见,例如,美国专利 4,321,404(Williams 等人),4,778,915(Lina 等人),4,920,190(Lina 等人),5,144,056(Anton 等人),和 5,446,118(Shen 等人))。这些树脂可被聚合,并作为涂料应用于基底上,例如纺织品、毯子、墙用覆盖物、皮革等,使它们具有防水和防油性。

[0003] 通常,这些树脂包括长链的全氟化侧基团(例如,8个碳原子或更大),因为长链容易与相邻的连接在丙烯酸骨架单元上的侧基团平行对齐,这样使防水和防油性最大。然而,含有长链全氟化基团的化合物,例如含有全氟辛基的化合物,可以在活生物体内生物积聚(参见,例如,美国专利 5,688,884(Baker 等人))。

[0004] 发明概述

[0005] 鉴于上述情况,我们意识到需要生物积聚性较小的防水和防油的化合物。

[0006] 简言之,在一个方面中,本发明提供具有短链全氟化基团(6个碳原子或更少)的防水和防油的氟化学化合物,如氟代氨基甲酸酯和氟代脲,据信它们比长链全氟化基团的毒性低和生物积聚性低(参见,例如,WO 01/30873)。本发明的氟化学化合物包括(a)和(b)反应:

[0007] (a) 是如下物质的反应产物,

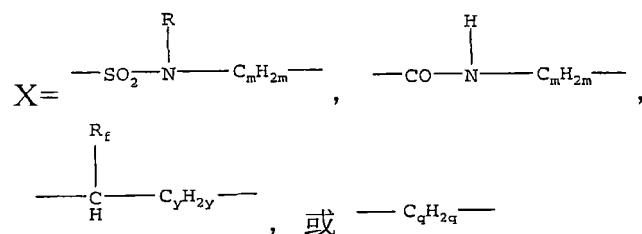
[0008] (i) 下式所代表的至少一种氟化学醇:

[0009] $C_nF_{2n+1}-X-OH$

[0010] 其中:

[0011] $n = 1 \sim 6,$

[0012]



[0013] $R = \text{氢或} 1 \sim 4 \text{ 个碳原子的烷基,}$

[0014] $m = 2 \sim 8,$

[0015] $R_f = C_nF_{2n+1},$

[0016] $y = 0 \sim 6,$

[0017] $q = 1 \sim 8;$ 和

[0018] (ii) 至少一种非支化的对称的二异氰酸酯,和

[0019] (b) 包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的至少一种共反应物。

[0020] 本发明还提供包括 (a) 和 (b) 的反应产物的氟化学化合物：

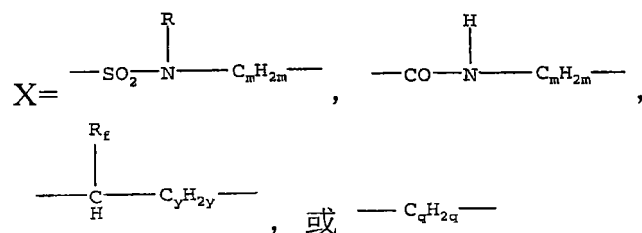
[0021] (a) 由如下通式所代表的至少一种氟化异氰酸酯：

[0022] $C_nF_{2n+1}-X-OC(O)NH-A-NCO$

[0023] 其中：

[0024] $n = 1 \sim 6$,

[0025]



[0026] $R = \text{氢或 } 1 \sim 4 \text{ 个碳原子的烷基}$,

[0027] $m = 2 \sim 8$,

[0028] $R_f = C_nF_{2n+1}$,

[0029] $y = 0 \sim 6$,

[0030] $q = 1 \sim 8$, 和

[0031] $A = \text{非支化的对称的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基}$; 和

[0032] (b) 包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的至少一种共反应物。

[0033] 已经发现本发明的氟化学化合物表现出良好的防水和防油性能。根据现有技术, 可以预料到衍生于短全氟化链的氟化学化合物不能象衍生于长全氟化链的氟化学化合物那样提供有效的防水和防油性 (参见, 例如, 美国专利 2, 803, 615 (Ahlbrecht 等人) 和 3, 787, 351 (Olson))。然而, 令人惊讶地是, 本发明的氟化学化合物表现出与长全氟化链的氟化学化合物可比拟的防水和防油性。

[0034] 因此, 本发明的氟化学化合物满足了本领域中防水和防油化合物具有较小的生物积聚性的需求。

[0035] 在其他方面中, 本发明也提供包括氟化学化合物的涂料组合物和防粘涂料组合物, 以及用所述涂料或防粘涂料组合物涂布的制品。

[0036] 详细说明

[0037] 用于本发明中的氟化异氰酸酯是至少一种氟化学醇和至少一种非支化的对称二异氰酸酯的反应产物。

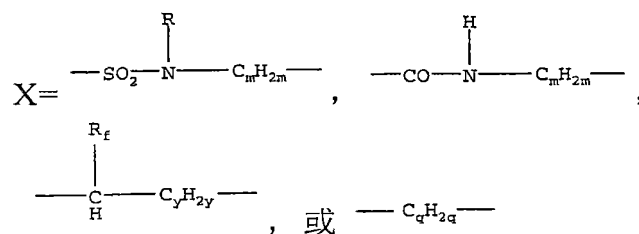
[0038] 适用的氟化学醇可以由下式代表：

[0039] $C_nF_{2n+1}-X-OH$

[0040] 其中：

[0041] $n = 1 \sim 6$,

[0042]



[0043] R = 氢或 1 ~ 4 个碳原子的烷基,

[0044] m = 2 ~ 8,

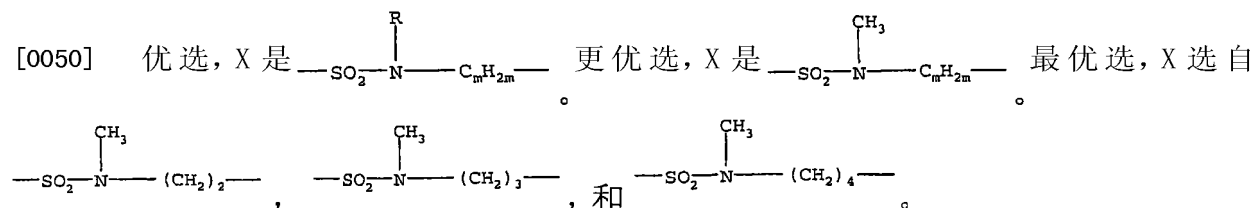
[0045] $R_f = C_nF_{2n+1}$,

[0046] y = 0 ~ 6, 和

[0047] q = 1 ~ 8。

[0048] 适当醇的代表性例子包括 CF_3CH_2OH , $(CF_3)_2CHOH$, $(CF_3)_2CFCH_2OH$, $C_2F_5SO_2NH(CH_2)_2OH$, $C_2F_5SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_2F_5SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$, $C_2F_5SO_2NC_2H_5(CH_2)_6OH$, $C_2F_5(CH_2)_4OH$, $C_2F_5CONH(CH_2)_4OH$, $C_3F_7SO_2NCH_3(CH_2)_3OH$, $C_3F_7SO_2NH(CH_2)_2OH$, $C_3F_7CH_2OH$, $C_3F_7CONH(CH_2)_8OH$, $C_4F_9(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9CONH(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$, $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_7OH$, $C_4F_9SO_2NC_3H_7(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NC_4H_9(CH_2)_2OH$, $C_5F_{11}SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_5F_{11}CONH(CH_2)_2OH$, $C_5F_{11}(CH_2)_4OH$, $C_6F_{13}COHN(CH_2)_4OH$, $C_6F_{13}SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_6F_{13}(CH_2)_2OH$ 等。

[0049] 优选 n 是 1 ~ 5 ; 更优选 n 是 1 ~ 4 ; 最优选 n 是 4。优选地, m 是 2 ~ 4。优选地, q 是 2。



[0051] 优选的氟化学醇包括例如 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$, $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_4OH$, 和 $C_4F_9(CH_2)_2OH$ 。更优选的氟化学醇是 $C_4F_9SO_2NCH_3(CH_2)_2OH$ 。

[0052] 上述氟化学醇可以与非支化的对称二异氰酸酯反应, 形成氟化异氰酸酯。对称的二异氰酸酯是满足 Hawley's Condensed Chemical Dictionary 1067(1997) 所定义的对三个对称要素的二异氰酸酯。首先, 它们具有对称中心, 绕该中心的构成原子有序排列。在分子中只有一个对称中心, 可以是一个原子或可以不是。其次, 它们具有对称平面, 将分子镜像分割。第三, 它们具有对称轴, 这可由穿过对称中心的线代表。如果分子旋转, 那么在完整的 360° 旋转内分子在空间上的相同位置多于一次。

[0053] 本文中, 术语“非支化的”指对称的二异氰酸酯不含一个或多个碳原子的任何从属链。

[0054] 非支化的对称的二异氰酸酯的代表性例子包括 4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯 (MDI), 1,6-六亚甲基二异氰酸酯 (HDI), 1,4-亚苯基二异氰酸酯 (PDI), 1,4-丁烷二异氰酸酯 (BDI), 1,8-辛烷二异氰酸酯 (ODI), 1,12-十二烷二异氰酸酯, 和 1,4-亚二甲苯基二异氰酸酯 (XDI)。

[0055] 优选的非支化的对称的二异氰酸酯包括例如 MDI、HDI 和 PDI。更优选的非支化的对称的二异氰酸酯是 MDI。纯形式的 MDI 可以以 Isonate™ 125M 从 Dow Chemical

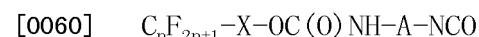
Company (Midland, MI) 得到, 和以 Mondur™ 从 Bayer Polymers (Pittsburgh, PA) 得到。

[0056] 用于本发明的氟化异氰酸酯可通过, 例如, 在溶剂中混合氟化醇和非支化的对称的二异氰酸酯来制备。有用的溶剂包括酯 (例如, 乙酸乙酯), 酮 (例如, 甲基乙基酮), 醚 (例如, 甲基叔丁基醚), 烷烃 (例如, 己烷或庚烷), 和芳香溶剂 (例如, 甲苯)。

[0057] 优选, 搅拌反应混合物。反应通常在室温 ~ 约 120°C (优选, 约 50°C ~ 约 70°C) 的温度下进行。

[0058] 通常, 反应在催化剂存在下进行。有用的催化剂包括碱 (例如, 叔胺、醇盐和羧酸盐)、金属盐和螯合物、有机金属化合物、酸和氨基甲酸酯。优选地, 催化剂是有机锡化合物 (例如, 二丁基锡二月桂酸酯 (DBTDL) 或叔胺 (例如, 二偶氮双环 [2.2.2] 辛烷 (DABCO)) 或其组合。更优选, 催化剂是 DBTDL。

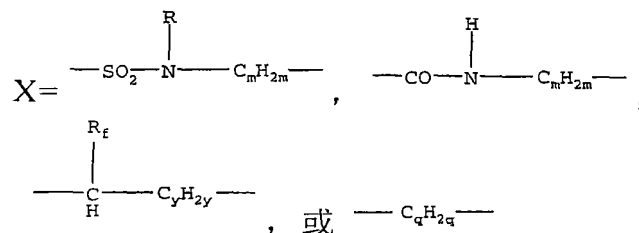
[0059] 有用的氟化异氰酸酯可以由如下通式所代表:



[0061] 其中:

[0062] $n = 1 \sim 6,$

[0063]



[0064] $R = \text{氢或 } 1 \sim 4 \text{ 个碳原子的烷基,}$

[0065] $m = 2 \sim 8,$

[0066] $R_f = C_nF_{2n+1},$

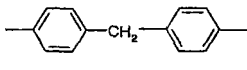
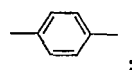
[0067] $y = 0 \sim 6,$

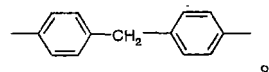
[0068] $q = 1 \sim 8;$ 和

[0069] $A = \text{非支化的对称的亚烷基、亚芳基或亚芳烷基。}$

[0070] 优选, n 是 $1 \sim 5$; 更优选, n 是 $1 \sim 4$; 最优选, n 是 4。优选, q 是 2。

[0071] 优选, X 是 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ -SO_2-N-C_mH_{2m}- \end{array}$ m 是 $2 \sim 4$ 。

[0072] 优选, A 选自 $-C_6H_{12}-$, , 和 ; 更优选, A 是



[0073] 上述氟化异氰酸酯可以与包括能够与异氰酸酯基团反应的两个或更多个官能团的共反应物反应, 形成本发明的防水和防油的氟化学化合物。能够与异氰酸酯反应性基团反应的基团包括例如 $-Z-H$ 基团, 其中每个 Z 独立地选自 O 、 N 和 S 。优选地, Z 是 O 或 N 。

[0074] 适合的共反应物包括例如多元醇、多胺和多硫醇。本文中, 前缀“多”指两个或更多个。例如, 术语“多元醇”包括二醇、三醇、四醇等。

[0075] 多元醇包括,例如,来自含有羟基的(甲基)丙烯酸酯单体的丙烯酸酯聚合物和共聚物;二醇,如聚醚二醇、聚酯二醇、二聚二醇、脂肪酸酯二醇、聚硅氧烷二甲醇和烷二醇;烷四醇;聚乙烯醇;聚环氧化物;聚苯乙烯;聚酯;聚氨酯等。

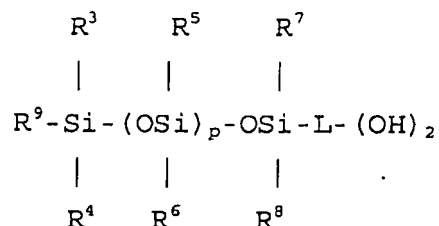
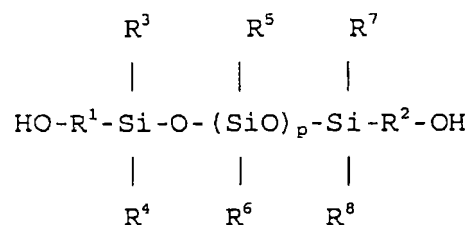
[0076] 有用的丙烯酸酯共聚物的例子包括含有羟基的(甲基)丙烯酸酯的如丙烯酸羟乙酯与单体如丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯或丙烯酸十八烷酯的共聚物;聚共{丙烯酸羟乙酯/CH₂=C(CH₃)CO₂C₃H₆(Si(CH₃)₂O)_nSi(CH₃)₂C₄H₉} ;聚共{丙烯酸羟乙酯/巯基丙基甲基硅氧烷-共-二甲基硅氧烷};和聚(2-甲基丙烯酸羟乙酯)等。

[0077] 脂肪酸酯二醇的例子包括甘油单油酸酯、甘油单硬脂酸酯、甘油单蓖麻醇酸酯、甘油单牛油、季戊四醇的长链烷基二酯等。

[0078] 聚酯多元醇的例子包括从 Perstorp Polyols, Inc. (Toledo, OH) 得到的聚己内酯二醇和超分枝的聚酯多元醇。

[0079] 聚硅氧烷二甲醇包括聚二烷基硅氧烷二甲醇和聚烷基芳基硅氧烷二甲醇。有用的聚硅氧烷二甲醇包括例如相应于下式之一的那些:

[0080]



[0081] 其中 R¹ 和 R² 独立地代表具有 1~4 个碳原子的亚烷基, R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸ 和 R⁹ 独立地代表 1~4 个碳原子的烷基或芳基, L 代表三价连接基, p 代表 10~50 的值。L 例如是可以含有一个或更多个悬链杂原子如氧或氮的直链或支链亚烷基。

[0082] 聚乙烯醇的例子包括聚(乙烯醇)、聚(乙酸乙烯酯-共-乙烯醇)、聚(乙烯醇-共-乙烯)等。

[0083] 聚环氧化物的例子包括聚环氧丙醇(直链或超分枝的)等。

[0084] 聚苯乙烯的例子包括聚(4-乙烯基苯酚),聚(4-乙烯基苯酚-共-2-羟乙基甲基丙烯酸酯)等。

[0085] 有用的多胺包括例如具有至少两个氨基的多胺,其中两个氨基是伯氨基、仲氨基或其组合。其例子包括 H₂N(CH₂CH₂NH)₂H、H₂N(CH₂CH₂NH)₃H、H₂N(CH₂CH₂NH)₄H、H₂N(CH₂CH₂NH)₅H、H₂N(CH₂CH₂CH₂NH)₂H、H₂N(CH₂CH₂CH₂NH)₃H、H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₂NH)₂H、H₂N(CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂NH)₂H、H₂N(CH₂)₃NHCH₂CH=CHCH₂NH(CH₂)₃NH₂、H₂N(CH₂)₄NH(CH₂)₃NH₂、H₂N(CH₂)₃NH(CH₂)₄NH(CH₂)₃NH₂、H₂N(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH(CH₂)₃NH₂、H₂N(CH₂)₂NH(CH₂)₃NH(CH₂)₂NH₂、

$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ 、1,10-二氨基癸烷、1,12-二氨基十二烷、9,9-二(3-氨基丙基)芴、二(3-氨基丙基)苯基膦、2-(4-氨基苯基)乙基胺、1,4-丁二醇二(3-氨基丙基)醚、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3$ 、1,8-二氨基-对-薄荷烷、4,4'-二氨基二环己基甲烷、1,3-二(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷、1,8-二氨基-3,6-二氧杂辛烷、1,3-二(氨基甲基)环己烷、1,4-二(3-氨基丙基)哌嗪,以及聚合多胺如乙烯亚胺(即、氮丙啶)的直链或支链的(包括树枝状聚合物)均聚物和共聚物,氨基丙基甲基硅氧烷-共-二甲基硅氧烷,双-氨基丙基二甲基硅氧烷等。

[0086] 聚硫醇包括巯基丙基甲基硅氧烷的均聚物和其与二甲基硅氧烷(从 Gelest Inc. 得到)的共聚物、1,1,1-三羟甲基丙烷三-(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、三[2-(3-巯基丙酰氧基)乙基]异氰脲酸酯等。

[0087] 二硫醇的例子包括 2,2'-氧基二乙烷硫醇、1,2-乙烷硫醇、3,7-二硫杂-1,9-壬烷二硫醇、1,4-丁烷二硫醇、1,6-己烷二硫醇、1,7-庚烷二硫醇、1,8-辛烷二硫醇、1,9-壬烷二硫醇、3,6-二氧杂-1,8-辛烷二硫醇、1,10-癸烷二硫醇、1,12-二巯基十二烷、乙二醇二(3-巯基丙酸酯)、1,4-丁烷二醇二(3-巯基丙酸酯)等。

[0088] 本发明的氟化学化合物可通过例如在溶剂中混合氟化异氰酸酯和包括两个或更多个能与异氰酸酯反应的官能团的共反应物来制备。有用的溶剂包括酯(例如,乙酸乙酯),酮(例如,甲基乙基酮),醚(例如,甲基叔丁基醚),和芳香溶剂(例如,甲苯)。

[0089] 优选地,搅拌反应混合物。反应通常在室温~约 120°C (优选地,约 50°C ~约 70°C)的温度下进行。

[0090] 通常,反应在催化剂存在下进行。有用的催化剂包括碱(例如,叔胺、醇盐和羧酸盐)、金属盐和螯合物、有机金属化合物、酸和氨基甲酸酯。优选地,催化剂是有机锡化合物(例如,二丁基锡二月桂酸酯(DBTDL)或叔胺(例如,二偶氮双环[2.2.2]辛烷(DABCO))或其组合。更优选,催化剂是 DBTDL。

[0091] 通常,留有一些未反应的官能团。未反应的官能团可用于例如改进粘合或用于交联。

[0092] 本发明的氟化学化合物可用在涂料组合物中,使各种基底具有防水和防油性。涂料组合物包括本发明的氟化学化合物和溶剂(例如,水和/或有机溶剂)。当溶剂是水时,涂料组合物通常还包括表面活性剂。

[0093] 本发明的氟化学化合物可以在各种溶剂中溶解、悬浮或分散,形成适于涂布在基底上的涂料组合物。按涂料组合物重量计,涂料组合物通常含有约 0.1~约 10%的氟化学化合物(优选地,约 1~约 5%)。

[0094] 涂料组合物可以涂布到各种基底上,例如,纤维基底和硬质基底。纤维基底包括例如机织物、编织物、和无纺物、纺织品、毯子、皮革和纸。硬质基底包括例如玻璃、陶瓷、砖石、混凝土、天然石头、人造石头、水泥浆、金属、木材、塑料和油漆表面。

[0095] 可以用标准方法将涂料组合物涂布到基底上(或包括基底的制品),例如喷涂、压涂、浸涂、辊涂、刷涂或撒涂(exhaustion)。任选干燥组合物,以除去任何残留的水或溶剂。

[0096] 本发明的氟化学化合物可用于剥离涂层。在涂布到基底上之后,防粘涂料组合物可能需要固化步骤或不需要。

[0097] 剥离涂层用的涂料组合物可被涂布到要求具有从粘合剂上剥离性能的表面。适于

剥离涂层的基底包括例如纸、金属片、箔、无纺织物和热塑性树脂的薄膜，如聚酯、聚酰胺、聚烯烃、聚碳酸酯和聚氯乙烯。

[0098] 可以通过常规涂布技术例如，绕线杆涂布、直接凹版印刷、间接凹版、逆转辊涂布、气刀涂布和拖刀涂布，将防粘涂料组合物涂布到适合的基底上。得到的防粘涂料组合物能够为各种压敏粘合剂提供有效的剥离，例如，天然橡胶基粘合剂、硅树脂基粘合剂、丙烯酸粘合剂和其他合成的成膜弹性体粘合剂。

[0099] 实施例

[0100] 下面的实施例进一步阐明本发明的目的和优点，但是这些实施例中述及的特定材料和量，以及其他条件和细节，不应该被解释成不适当地限制本发明。

[0101] 术语表

[0102]

标志符	名称、结构和/或通式	来源
Boltron H50	Boltron H50 聚酯多元醇	Perstorp, Sweden
BUTVAR B-79	水基聚乙烯基丁缩醛分散体	Solutia Inc., St. Louis, MO
BUTVAR B-98	聚乙烯基丁缩醛	Solutia, Inc.
DBTDL	二丁基锡二月桂酸酯; [CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CO ₂] ₂ Sn[(CH ₂) ₃ (CH ₃) ₂]	Sigma Aldrich Milwaukee, WI
DDT	十二烷硫醇; CH ₃ (CH ₂) ₁₁ SH	Sigma Aldrich
EtOAc	乙酸乙酯 CH ₃ CO ₂ CH ₂ CH ₃	Sigma Aldrich
GA	戊二酸酐 	Sigma Aldrich
HEA	丙烯酸2-羟乙酯; HOCH ₂ CH ₂ OC(O)CH=CH ₂	Sigma Aldrich
IOA	丙烯酸异辛酯	3M Company, St. Paul, MN
"KF-2001"	巯基丙基甲基硅氧烷和二甲基硅树脂的无规共聚物(MW~8,000; 具有约 4 当量-SH), (Cat. No: SMS-042)	Gelest Inc., Morrisville, PA
MEK	甲基乙基酮; CH ₃ C(O)C ₂ H ₅	Sigma Aldrich
MIBK	甲基异丁基酮; CH ₃ C(O)CH(CH ₃)(C ₂ H ₅)	Sigma Aldrich
MeFBSE	C ₄ F ₉ SO ₂ N(CH ₃)C ₂ H ₄ OH	可以根据 US 6,664,354 (Savu 等 人)的实施例 2 制备

MDI	4,4'-亚甲基二(苯基异氰酸酯); 	Sigma Aldrich
NMP	N-甲基吡咯烷酮 	Sigma Aldrich
ODA	丙烯酸十八烷基酯; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$	Sigma Aldrich
ODI	十八烷基异氰酸酯; $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NCO}$	Sigma Aldrich
PEHA	五亚乙基六胺; $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Sigma Aldrich
[0103] PMPMS	聚(巯基丙基)甲基硅氧烷; $-(\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{C}_3\text{H}_6\text{SH}))_n-$; MW 4,000~7,000	Gelest Inc.
PVA-50	聚(乙烯醇); 50%水解的	Sigma Aldrich
PVA-98	聚(乙烯醇); 98%水解的	Sigma Aldrich
PVA-17 K	"CELVOL"聚(乙烯醇); 17,000 MW	Celanese, Dallas, TX
SD-890	硅树脂二胺; GE Silicone 88849T; MW 890	GE, Albany, NY
SM	硅树脂大分子单体; 单甲基丙烯酰氧基末端的聚二甲基硅氧烷 (MW ~ 10,000), Cat. No: MCR-M11	Gelest Inc.
TPEG 730	三羟甲基丙烷乙氧化物; MW 730	Sigma Aldrich
"VAZO-67"	$\text{NCC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N}=\text{NC}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CN}$	DuPont, Wilmington, DE

[0104] 动态接触角测量

[0105] 通过浸渍涂布薄膜带,将测试溶液、乳状液或悬浮液(通常约3%固体)涂布到尼龙66薄膜上(从DuPont得到)。涂布前用甲醇清洗薄膜。使用小长尾夹夹住尼龙膜的一端,将条带浸渍在测试溶液中,然后从溶液中缓慢平稳地抽出。涂布的条带在受保护位置空气干燥最少30分钟,然后在150°C下固化10分钟。

[0106] 使用CAHN动态接触角分析仪Model DCA 322(安装有控制和数据处理用计算机的Wilhelmy平衡装置,ATI, Madison, WI出售)测量涂布膜的前进和后退接触角。水和十六烷用作试探液体。记录水和十六烷的值。

[0107] 制备 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (MeFBSE)

[0108] 基本上按照美国专利6,664,354(Savu等人)的实施例2部分A所述的过程制备MeFBSE。

[0109] 制备 $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_4\text{OC}(\text{O})\text{NHC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NCO}$ (MeFBSE-MDI)

[0110] 在安装有加热器、氮气进口、回流冷凝管和热电偶的1升三颈圆底烧瓶中加入MeFBSE(357.0g;1.0摩尔)和MEK(600mL),加热回流,同时蒸馏出30mL MEK。然后混合物冷却至30°C,用MDI(750g;3.0摩尔)处理。然后混合物温度升至约40°C达4小时,过滤,加到甲苯中(41)。过滤收集生成的米白色沉淀,用甲苯重结晶(白色固体;689.4g;57%收率)。使用液相色谱/质谱(LC/MS)和LC/UV分析来确定结构。

[0111] 反应物1. 制备 HEA/KF2001;4/1 当量比

[0112] 向带有磁力搅拌棒的4盎司瓶中加入HEA(2.49g;0.022摩尔), "KF-2001" (10.77g), MIBK(49.92g)和"VAZO-67" (0.122g)。氮气鼓泡通入溶

液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液有 21.16wt% 固体,有少量沉淀。

[0113] 实施例 1. 制备反应物 1/MeFBSE-MDI ;1/4.

[0114] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入反应物 1(21.16 % 溶液;20.0g), MeFBSE-MDI(4.14g,0.0068 摩尔),EtOAc(20.0g) 和 DBTDL(3 滴)。密封瓶,置于 70°C 油浴中,磁力搅拌下反应 8 小时。使用 FT-IR(傅立叶变换红外光谱)的分析表明没有 -NCO 剩余。得到的溶液有 21.16wt% 固体,有少量沉淀。得到的溶液有 ~ 16wt% 固体。

[0115] 实施例 2. 制备反应物 1/MeFBSE-MDI ;1/2.

[0116] 基本上按照实施例 1 所述的过程,除了使用 2.80g MeFBSE-MDI,并且得到的溶液有 ~ 20% 固体。

[0117] 实施例 3. 制备反应物 1/MeFBSE-MDI ;1/3.

[0118] 基本上按照实施例 1 所述的过程,除了使用 3.11g MeFBSE-MDI,并且得到的溶液有 ~ 19% 固体。

[0119] 反应物 2. 制备 HEA/KF2001 ;8/1 当量比

[0120] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 HEA(4.64g;0.040 摩尔), "KF-2001" (10.03g), MIBK(55.44g) 和 "VAZO-67" (0.145g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液有 14.82wt% 固体,有少量沉淀。

[0121] 实施例 4. 制备反应物 2/MeFBSE-MDI ;1/8.

[0122] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入反应物 2(14.82 % 溶液;20.0g), MeFBSE-MDI(6.948g;0.0114 摩尔), EtOAc(41.89g) 和 DBTDL(3 滴)。密封瓶,置于 70°C 油浴中,磁力搅拌下反应 8 小时。使用 FT-IR 的分析表明没有 -NCO 剩余。得到的溶液有 15.6wt% 固体,有少量沉淀。得到的溶液含有约 16wt% 固体。

[0123] 实施例 5. 制备反应物 2/MeFBSE-MDI ;1/6.

[0124] 基本上按照实施例 4 所述的过程,除了使用 5.21g(0.0086 摩尔) MeFBSE-MDI,使用 26.88g EtOAc,并且得到的溶液含有约 16.8% 固体。

[0125] 实施例 6. 制备反应物 2/MeFBSE-MDI 1/4.

[0126] 基本上按照实施例 4 所述的过程,除了使用 3.474g(0.0057 摩尔) MeFBSE-MDI,使用 32.12g EtOAc,并且得到的溶液含有约 13.48% 固体。

[0127] 反应物 3. 制备 HEA/KF2001 ;16/1 当量比

[0128] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 HEA(9.31g;0.080 摩尔), "KF-2001" (10.01g), MIBK(79.32g) 和 "VAZO-67" (0.192g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液含有 19.51wt% 固体,有少量沉淀。

[0129] 实施例 7. 制备反应物 3/MeFBSE-MDI ;1/16.

[0130] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入反应物 3(19.51 % 溶液;20.0g), MeFBSE-MDI(9.76g,0.0165 摩尔), EtOAc(41.32g) 和 DBTDL(3 滴)。密封瓶,置于 70°C 油浴中,磁力搅拌下反应 8 小时。使用 FT-IR 的分析表明没有 -NCO 剩余。得到的溶液含有 18.2wt% 固体,有少量沉淀。得到的溶液含有约 16wt% 固体。

[0131] 实施例 8. 制备反应物 3/MeFBSE-MDI ;1/12.

[0132] 基本上按照实施例 7 所述的过程,除了使用 7.32g(0.0012 摩尔) MeFBSE-MDI,使用 45.60g EtOAc,并且得到的溶液含有约 14.87wt% 固体。

[0133] 实施例 9. 制备反应物 3/MeFBSE-MDI ;1/8.

[0134] 基本上按照实施例 7 所述的过程,除了使用 4.88g(0.008 摩尔)MeFBSE-MDI,使用 38.79g EtOAc,并且得到的溶液含有约 14.87%固体。

[0135] 比较例 C-1 ;制备 MeFBSE-MDI-HEA/" KF2001" ;90/10wt/wt.

[0136] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA(4.50g ;0.006 摩尔), " KF-2001" (0.49g),EtOAc(28.4g)和" VAZO-67" (0.056g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液含有 13.16wt%固体,有少量沉淀。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明。

[0137] 比较例 C-2 ;制备 MeFBSE-MDI-HEA/" KF2001" ;80/20wt/wt.

[0138] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA(3.98g ;0.006 摩尔), " KF-2001" (1.01g),EtOAc(27.6g)和" VAZO-67" (0.050g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液含有 13.37wt%固体,有少量沉淀。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明。

[0139] 比较例 C-3 ;制备 MeFBSE-MDI-HEA/" KF2001" ;70/30wt/wt.

[0140] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA(3.51g ;0.005 摩尔), " KF-2001" (1.01g),EtOAc(26.75g)和" VAZO-67" (0.053g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液含有 13.78wt%固体,有少量沉淀。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明。

[0141] 实施例 10. 制备 HEA/SM/MeFBSE-MDI ;10/1/8.7.

[0142] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 HEA(1.16g ;0.010 摩尔), SM(10.00g), MIBK(40.0g),HSCH₂CH₂SH(0.078g)和" VAZO-67" (0.01g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液呈乳状。向此溶液中加入 MeFBSE-MDI(5.3g ;0.0087 摩尔)和 DBTDL(3 滴)。溶液在 70°C 下保持 4 小时。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0143] 实施例 11. 制备 HEA/SM/MeFBSE-MDI ;15/1/10.36.

[0144] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 HEA(1.74g ;0.015 摩尔), SM(10.00g), MIBK(40.0g),HSCH₂CH₂SH(0.156g)和" VAZO-67" (0.01g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液呈乳状。向此溶液中加入 MeFBSE-MDI(6.3g ;0.0104 摩尔)和 DBTDL(3 滴)。溶液在 70°C 下保持 4 小时。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0145] 实施例 12. 制备 HEA/SM/MeFBSE-MDI ;20/1/14.80.

[0146] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 HEA(2.32g ;0.020 摩尔), SM(10.00g), MIBK(40.0g),HSCH₂CH₂SH(0.312g)和" VAZO-67" (0.01g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液呈乳状。向此溶液中加入 MeFBSE-MDI(9.0g ;0.0148 摩尔)和 DBTDL(3 滴)。溶液在 70°C 下保持 4 小时。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0147] 比较例 C-4 ;制备 MeFBSE-MDI-HEA/SM ;90/10 ;wt/wt.

[0148] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA(2.25g ;0.031 摩尔), SM(0.25g),EtOAc(14.43g)和" VAZO-67" (0.025g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟,密封瓶,

置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液略浑浊。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明, 得到 11.93wt% 固体溶液。TGA 分析表明 $T_m = 156^\circ\text{C}$, $T_c = 81^\circ\text{C}$ 和 $T_g = 50^\circ\text{C}$ 。

[0149] 比较例 C-5 ; 制备 MeFBSE-MDI-HEA/SM ; 80/20 ; wt/wt.

[0150] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA (2.00g ; 0.028 摩尔), SM (0.50g), EtOAc (14.44g) 和 "VAZO-67" (0.026g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟, 密封瓶, 置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液略浑浊。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明, 得到 11.94wt% 固体溶液。TGA 分析表明 $T_m = 153^\circ\text{C}$, $T_c = 79^\circ\text{C}$ 和 $T_g = 50^\circ\text{C}$ 。

[0151] 比较例 C-6 ; 制备 MeFBSE-MDI-HEA/SM ; 60/40 ; wt/wt.

[0152] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI-HEA (1.51g ; 0.021 摩尔), SM (1.01g), EtOAc (14.45g) 和 "VAZO-67" (0.026g)。氮气鼓泡通入溶液 2 分钟, 密封瓶, 置于 70°C 油浴中 24 小时。得到的溶液略浑浊。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明, 得到 11.95wt% 固体溶液。TGA 分析表明 $T_m = 154^\circ\text{C}$ 和 $T_c = 92.5^\circ\text{C}$ 。

[0153] 实施例 13. 制备 MeFBSE-MDI/PMPMS ; 1/1.

[0154] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI (12.16g ; 0.020 摩尔), PMPMS (2.68g ; 0.020 摩尔), EtOAc (60.0g) 和 DBTDL (3 滴)。

[0155] 氮气鼓泡通入溶液 2 分钟, 密封瓶, 置于 70°C 油浴中 8 小时。得到的溶液略浑浊。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0156] 实施例 14. 制备 MeFBSE-MDI/PMPMS ; 0.75/1.

[0157] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI (9.12g ; 0.015 摩尔), PMPMS (2.68g ; 0.020 摩尔), EtOAc (47.0g) 和 DBTDL (3 滴)。密封瓶, 置于 70°C 油浴中, 磁力搅拌下反应 8 小时。得到的溶液略浑浊。加入二甲基甲酰胺 (5.0g) 溶液变透明。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0158] 实施例 15. 制备 MeFBSE-MDI/PEHA ; 4/1 当量

[0159] 向带有磁力搅拌棒的 4 盎司瓶中加入 MeFBSE-MDI (5.0g ; 0.008 摩尔), PEHA (1.16g ; 0.005 摩尔) 和甲苯 (40.0g)。密封瓶, 置于 70°C 油浴中, 磁力搅拌下反应 8 小时。得到的溶液略浑浊。FT-IR 分析表明没有 -NCO 剩余。

[0160] 表 1. 实施例 1-15 和比较例 C-1 ~ C-6 水和油的前进和后退接触角

[0161]

实施例	前进/后退接触角(°)	
	水	油
1	112/98	53/39
2	109/91	40/32
3	115/98	41/31
4	116/91	58/38
5	117/92	56/37
6	114/95	49/36
7	144/96	59/20
8	110/93	40/33
9	111/91	41/30
10	122/99	46/30
11	110/100	44/27
12	108/98	46/31
13	136/83	85/67
14	126/81	83/67
15	154/105	93/19
C-1	123/99	71/52
C-2	116/95	70/49
C-3	116/93	68/43
C-4	116/97	66/46
C-5	118/99	71/54
C-6	122/107	80/62

[0162] 实施例 16. 制备 MeFBSE-MDI/PVA-50

[0163] 向安装有磁力搅拌器、加热套、回流冷凝管和氮气进口的三颈 250mL 圆底烧瓶中加入 PVA-50 (2.0g)、NMP (30.3g) 和庚烷 (26.0g)。得到的混合物在 131℃ 下加热。向该透明溶液中加入 MeFBSE-MDI (13.25g) 和 NMP (30.4g)，得到的溶液在 135℃ 下加热 4 小时，产生深棕色溶液 (20% 固体)。

[0164] 实施例 17. 制备 MeFBSE-MDI/PVA-98

[0165] 向安装有磁力搅拌器、加热套、回流冷凝管和氮气进口的三颈 250mL 圆底烧瓶中加入 PVA-98 (1.0g)、NMP (30.3g) 和庚烷 (26.0g)。得到的混合物在 131℃ 下加热。向该透明溶液中加入 MeFBSE-MDI (10.68g) 和 NMP (16.4g)，得到的溶液在 120℃ 下加热 4 小时，产生深棕色溶液 (20% 固体)。

[0166] 实施例 18. 制备 MeFBSE-MDI/PVA-98/ODI

[0167] 向安装有磁力搅拌器、加热套、回流冷凝管和氮气进口的三颈 250mL 圆底烧瓶中加入 PVA-98 (1.0g)、NMP (30.3g) 和庚烷 (26.0g)。得到的混合物在 137℃ 下加热。向该透明溶液中加入 ODI (2.6g)、MeFBSE-MDI (5.5g) 和 NMP (16.4g)，得到的溶液在 135℃ 下加热 6 小时，得到琥珀色溶液 (20% 固体)。

[0168] 实施例 19. 制备 MeFBSE-MDI/PVA-98/GA

[0169] 向安装有磁力搅拌器、加热套、回流冷凝管和氮气进口的三颈 250mL 圆底烧瓶中加入 PVA-98 (1.0g)、NMP (30.3g) 和庚烷 (21.0g)。得到的混合物在 131℃ 下加热。向该透明溶液中加入 MeFBSE-MDI (8.61g)，得到的溶液在 130℃ 下加热 4 小时。向此溶液中加入 GA (0.623g) 和 NMP (8.75g)，得到的溶液在 130℃ 下加热 5 小时，产生深棕色溶液 (21% 固体)。

[0170] 比较例 C7.

[0171] 向安装有磁力搅拌器、加热套、回流冷凝管和氮气进口的三颈 250mL 圆底烧瓶中加入 PVA-50 (2.97g) 和二甲苯 (12.3g)。溶液加热到 80°C。向得到的透明溶液中加入 5.2g ODI。温度升至 137°C, 反应再进行 4hr。使用 FT-IR 的分析表明没有 -NCO 剩余。得到的溶液含有 40% 固体。

[0172] 剥离涂层; 制备和测试方法.

[0173] 本发明的共聚物用甲苯稀释至 5% 固体。然后用 #6 绕线 (Mayer) 杆将溶液涂布在 1.6mil 涂有底漆的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上。涂布的薄膜与纤维板框粘接, 并在 65°C 下干燥 15 分钟。

[0174] 用于评价剥离涂层的测试方法是对用于评价压敏粘合剂涂布材料的工业标准剥离粘合测试的改进。在美国测试和材料协会 (American Society for Testing and Materials, ASTM), Philadelphia, Pa. 和压敏胶带委员会 (Pressure Sensitive Tape Council, PSTC), Glenview, Ill 的各种出版物中详细说明了标准测试。下面详细说明改进的标准方法。标准测试方法的参考来源是 ASTM D3330-78PSTC-1 (11/75)。

[0175] 使用 2.04kg 橡胶辊将 SCOTCH PERFORMANCE MASKING TAPE 233+ (从 3M Company, St. Paul, MN 得到) 的 2.54cm × 15.24cm 条带辊压到聚酯薄膜上。然后层压的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下老化一周, 或在 65°C 下老化 16 小时。测试前, 热老化的样品在 22°C 和 50% 相对湿度下平衡 24 小时。

[0176] 通过用双面胶将遮蔽胶带 / 涂布薄膜的层压片安装到 Instrumentors, Inc. 的滑动 / 剥离测试仪 (型号 3M90) 的平台上, 进行剥离测试。然后测量在 180° 和 228.6cm / 分钟下除去遮蔽带所需的力。通过将刚剥离下来的遮蔽胶带粘合到玻璃板上, 使用上述相同的 Instrumentors 滑动 / 剥离测试仪按正常方式测量剥离粘性, 再次以 228.6cm/min 和 180° 剥离角剥离, 从而测量再粘合性。这些剥离测试的结果也列于表 2 中。SCOTCH PERFORMANCE MASKING TAPE 233+ 的条带背侧用作对照样品。

[0177] 根据上述方法对本发明一些共聚物进行涂布并测试, 除了使用 SCOTCH MAGIC TAPE 810 (从 M Company 得到) 代替 SCOTCH PERFORMANCE MASKING TAPE 233+。SCOTCH MAGIC TAPE 810 的条带背侧用作对照样品。结果列于下表 2 中。

[0178] 表 2. 实施例 16-19 和比较例 C-7。剥离力和再粘合。

实施例	胶带	剥离力		再粘合	
		7-天 g/cm (oz/in)	16 hr @ 65°C g/cm (oz/in)	7-天 g/cm (oz/in)	16 hr @ 65°C g/cm (oz/in)
16	Scotch Magic Tape 810	156 (14)	257 (23)	312 (28)	268 (24)
17	Scotch Magic Tape 810	145 (13)	223 (20)	323 (29)	312 (28)
C-7	Scotch Magic Tape 810	123 (11)	234 (21)	179 (16)	167 (15)
18	Masking Tape 233+	279 (25)	346 (31)	446 (40)	458 (41)
19	Masking Tape 233+	268 (24)	335 (30)	446 (40)	441 (39.5)
C-7	Masking Tape 233+	246 (22)	335 (30)	391 (35)	312 (28)

[0180] 实施例 20. 制备 MeFBSE-MDI/Boltron H50

[0181] 向 125ml 瓶中加入 MeFBSE-MDI (6.0g, Boltron H50 (1.50g; 预先真空干燥)、1 滴 DBTDL 和 THF (20mL; 无水四氢呋喃)。瓶在 40-60°C 下加热 1hr, 冷却, FT-IR 发现不含有异氰酸酯。再加入 0.5g MeFBSE-MDI, 混合物短暂加热, 放置过夜。

[0182] 实施例 21&22. MeFBSE-MDI/PVA-17K

[0183] 将 PVA-17K (1.80g) 加到 118°C 的 60mL NMP 中, 搅拌直到溶解, 然后施用真空, 除去约 10mL NMP。得到的残渣 (50.8g) 在干燥的 125mL 瓶中的分成两等份, 用表中对于实施例 21 和实施例 22 所示量的 MeFBSE-MDI、1 滴 DBTDL 处理, 按实施例 20 加热。用 80mL 水处理产物, 过滤收集, 溶解在 THF 中用于测试。

[0184] 实施例 23. MeFBSE-MDI/IOA/HEA/" ELVACITE 1010"

[0185] 向 1 夸脱压力瓶中加入 IOA (123.5g)、HEA (84.5g)、" ELVACITE1010" (8.7g; 聚甲基丙烯酸甲酯大分子单体; 从 Dupont, Wilmington, DE 得到)、0.43g " VAZO 67" (0.43g)、EtOAc (277g) 和异丙醇 (10g), 用氮气冲洗 2 分钟, 并置于 60°C 旋转水浴中 24hr。基本上按照实施例 20 所述的过程, 除了 2.5g 得到的 40% 溶液蒸发至干, 然后在含有 3.0g MeFBSE-MDI 的 10mL NMP 中再溶解。

[0186] 实施例 24. MeFBSE-MDI 与 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_5\text{H}$ 的反应

[0187] 向 4 盎司瓶中加入 $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_5\text{H}$ (1.16g; 5 毫摩尔), MeFBSE-MDI (5.0g; 8.24 毫摩尔) 和甲苯 (40g), 并在 70°C 下加热 5hrs。FT-IR 分析表明没有 -NCO 残留。

[0188] 实施例 25. MeFBSE/TPEG 730

[0189] 基本上按照实施例 20 所述的过程, 除了使用 TPEG 730 (2.43g) 代替 Boltron H50, 并使用 6.35g MeFBSE-MDI。

[0190] 实施例 26. MeFBSE-MDI/SD 890

[0191] 基本上按照实施例 20 所述的过程, 除了使用 SD 890 (0.90g) 代替 Boltron H50, 并使用 1.22g MeFBSE-MDI。

[0192] 实施例 27. MeFBSE-MDI/MA/HEA

[0193] 向 125ml 瓶中加入 MA (7.0g 丙烯酸甲酯)、HEA (3.0g)、叔十二烷基硫醇 (0.10g)、" VAZO 67" (30mg)、异丙醇 (15g) 和 EtOAc (15g), 用氮气冲洗 40sec, 并置于 60°C 旋转水浴中 24 小时。将 5.0g 得到的聚合物溶液蒸发至干, 然后在 20mL 干 THF 中溶解, 用 4.3g MeFBSE-MDI 和 1 滴 DBTDL 处理, 并在 55°C 下加热 20hr。

[0194] 实施例 28. MeFBSE-MDI/ODA/HEA

[0195] 向 125ml 瓶中加入 ODA (7.6g)、HEA (2.6g)、叔十二烷基硫醇 (0.10g)、" VAZO 67" (30mg)、异丙醇 (15g) 和 EtOAc (15g), 用氮气冲洗 40sec, 并置于 60°C 旋转水浴中 24 小时。将 5.0g 得到的聚合物溶液蒸发至干, 然后在 20mL 干 THF 中溶解, 用 2.2g MeFBSE-MDI 和 1 滴 DBTDL 处理, 并在 55°C 下加热 20hr。

[0196] 实施例 29. MeFBSE-MDI/ 聚环氧丙醇

[0197] 用 35mg $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}_2$ (35mg, 在约 2mL CH_2Cl_2 中; 从 3M, StPaul 得到) 处理 5.0g 缩水甘油 (从 Aldrich 得到) 的 100mL CH_2Cl_2 溶液。混合物在室温下放置过夜, 形成油状沉淀。使用旋转蒸发器抽提溶剂, 得到粘性树脂 (4.7g)。NMR (核磁共振) 谱表明是伯 (直链聚合物) 和仲 (支链聚合物) 醇的混合物。将 4.25g 树脂溶解在 THF (27.8g, 略溶解) 和

NMP (20g) 中。按实施例 20 使 5.0g 的该溶液与 3.3g MeFBSE-MDI 反应。

[0198] 表 3. 实施例 20-29 ;所用的材料量以及得到的前进和后退接触角 (°)

实施例	MeFBSE-MDI (g)	反应物 (g)	前进/后退接触角(°)	
			水	油
20	6.5	1.5g Boltron H50 20 ml THF	126/95	80/63
21	11.4	0.90g PVA-17K 24g NMP	145/99	85/59
22	8.4	0.90g PVA-17K 24g NMP	123/83	73/62
23	3.0	2.5 g IOA/HEA/Elvacite 1010	131/82	82/52
24	5.0	1.16 g H ₂ N(C ₂ H ₄ NH) ₅ H	154/105	93/19
25	6.35	2.43g TPEG 730 20 ml THF	123/74	79/68
26	1.22	0.90 g SD 890	128/86	79/57
27	4.3	5.0 g MA/HEA	128/88	83/59
28	2.0	5.0g ODA/HEA	131/81	82/59
29	3.3	0.40 g 聚环氧丙醇	130/86	83/42

[0200] 实施例 30-33. 制备 BUTVAR B-79/MeFBSE-MDI

[0201] 对于实施例 30, 向 100ml 烧瓶中加入 BUTVAR B-79(4.35g) 和 MEK(35.09g)。从混合物中部分蒸馏出 MEK, 在反应中留下 26.39gMEK。接下来, 将 MeFBSE-MDI (5.16g ;0.0085 摩尔) 加到反应中, 置于 65°C 油浴中。5 分钟后, 获取反应的傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 谱显示了在 2263cm⁻¹ 的强异氰酸酯峰。将二丁基锡二月桂酸酯 (~ 20mg) 加到反应中, 45 分钟后, 获取另一次 FTIR 谱表明没有 2263cm⁻¹ 的异氰酸酯峰。

[0202] 基本上按实施例 30 制备实施例 31-33, 除了用表 4 所列的试剂量代替。

[0203] 实施例 34-35. 制备 BUTVAR B-98/MeFBSE-MDI

[0204] 基本上按实施例 30 制备实施例 34-35, 除了用 BUTVAR B-98 代替 BUTVAR B-79, 并使用表 4 所列的试剂量。

[0205] 表 4. 实施例 30-35 ;所用的材料量以及得到的前进和后退接触角 (°)

实施例	BUTVAR B-79 (g)	BUTVAR B-98 (g)	MeFBSE-MDI (g)	MEK (g)	前进/后退接触角(°)	
					水	油
30	4.35		5.16	26.39	130/94	85/57
31	4.35		5.76	24.65	134/84	86/51
32	4.35		6.37	24.65	129/91	86/57
33	4.35		6.98	24.65	130/84	81/51
34		2.22	5.16	12.58	119/82	75/52
35		2.22	5.77	22.58	119/80	72/49

[0207] 本领域所属技术人员在不脱离本发明的范围和精神内可以对本发明做出各种修饰和变化。应该理解, 本发明并非意欲被所述的实施方案和实施例不当地限制, 这些实施例和实施方案仅作为本发明范围内的例子, 本发明的范围仅由所附的权利要求限制。