



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104945611 B

(45)授权公告日 2018.11.02

(21)申请号 201510147606.2

(22)申请日 2015.03.31

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104945611 A

(43)申请公布日 2015.09.30

(30)优先权数据

2014-074126 2014.03.31 JP

(73)专利权人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72)发明人 酒匂隆介

(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 11038

代理人 李英

(51)Int.Cl.

C08G 65/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 102558877 A, 2012.07.11,

JP 特开2013-18743 A, 2013.01.31,

WO 2013/121984 A1, 2013.08.22,

SHEVELEVA, E.E., et al.. SYNTHESIS OF
POLYMERS OF 4-HYDROXY-4-PERFLUOROALKYL-1,
6-DIENES UNDER HIGH-PRESSURE.《Zhurnal
organicheskoi khimii》.1994, 第30卷(第8期),
第1256-1258页.

审查员 余晓兰

权利要求书1页 说明书9页

(54)发明名称

含有氟聚醚的聚合物

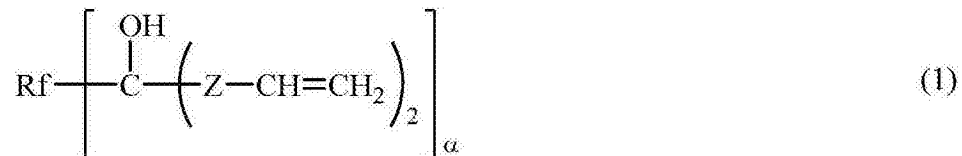
(57)摘要

式(1)的含有氟聚醚的聚合物是新的,

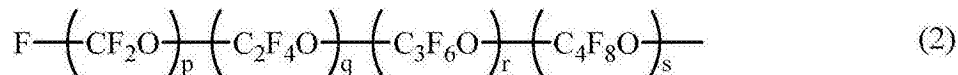


价氟代氧烷基或2价氟代氧亚烷基的聚合物残基,Z为2价烃基,以及 α 为1或2。该聚合物可以转化成含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷,所述硅烷形成具有耐候性的防水/防油涂层。

1. 含有氟聚醚的聚合物, 具有以下通式 (1):

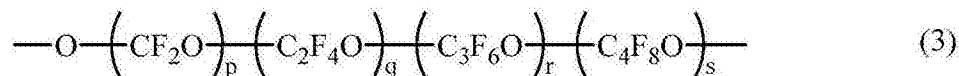


其中 α 为1, 并且Rf为含有具有通式 (2) 的1价氟代氧烷基的聚合物残基,



其中p、q、r和s各自独立地为0~200的整数, p+q+r+s之和为3~200, 每个重复单元可以为线形或支化的, 并且各重复单元可无规地排列, 或者

其中 α 为2, 并且Rf为含有具有通式 (3) 的2价氟代氧亚烷基的聚合物残基,



其中p、q、r和s各自独立地为0~200的整数, p+q+r+s之和为3~200, 每个重复单元可以为线形或支化的, 并且各重复单元可无规地排列, Z为2价烃基。

2. 权利要求1的含有氟聚醚的聚合物, 其中Z为1-4个碳原子的直链亚烷基或亚苯基。

含有氟聚醚的聚合物

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本非临时申请根据35U.S.C.§119(a),要求2014年3月31日在日本提交的专利申请No.2014-074126的优先权,其全部内容通过引用并入本文。

技术领域

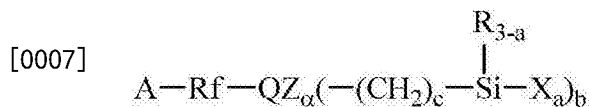
[0003] 本发明涉及含有氟聚醚的聚合物,其可转化成具有耐候性的含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷。

背景技术

[0004] 通常,含全氟氧亚烷基的化合物由于其极低的表面自由能显示优异的防水/防油性、耐化学品性、润滑性、脱模性、防污性以及其它性质。利用这些性质,其在众多工业领域中广泛地用作纸和织物的防水/防油防污剂、磁记录介质的润滑剂、精密设备的防油剂、脱模剂、化妆品成分、保护膜等。但是,该同样的性质意味着对于其它基材的非粘性或非粘合性。即便其可涂布于基材表面,涂层也难以与其紧密粘合。

[0005] 另一方面,硅烷偶联剂因其使有机化合物与玻璃或织物基材的表面结合的能力而被公知。其被广泛地用作许多基材的表面涂布剂。硅烷偶联剂在分子中含有有机官能团和反应性甲硅烷基(通常为烷氧基甲硅烷基)。烷氧基甲硅烷基基团在空气所带的湿分等存在下经历自缩合反应而形成涂层。由于烷氧基甲硅烷基基团与玻璃或金属的表面形成化学和物理结合,该涂层成为具有耐久性的牢固的涂层。

[0006] 专利文献1公开了主要包含如下示出的式子的含氟代氧亚烷基的聚合物的组合物。用该含氟代氧亚烷基的聚合物改性的硅烷进行处理时,透镜或防反射涂层的润滑性、脱模性及耐磨性改善,但缺乏耐候性。



[0008] 其中,Rf为 $-(\text{CF}_2)_d-(\text{OC}_2\text{F}_4)_e(\text{OCF}_2)_f-\text{O}(\text{CF}_2)_d-$,A为用 $-\text{CF}_3$ 基团封端的1价的氟化基团,Q为2价的有机基团,Z为具有硅氧烷键的2~8价的有机聚硅氧烷残基,R为具有1~4个碳原子的烷基或苯基,X为水解性基团,a为2或3,b为1~6的整数,c为1~5的整数,α为0或1,d独立地为0或1~5的整数,e为0~80的整数,f为0~80的整数,且e+f之和为5~100的整数,以及重复单元可以无规地排列。

[0009] 文献列表

[0010] 专利文献1:JP-A 2012-072272

[0011] (USP 8,900,711,EP 2436716)

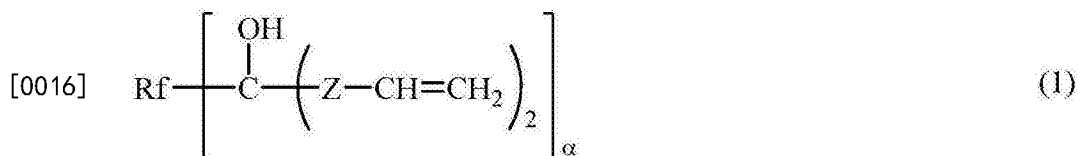
发明内容

[0012] 本发明的目的是提供含有氟聚醚的聚合物,其可转化成能够形成具有耐候性的防水/防油层的含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷。

[0013] 发明人发现,虽然与上述含氟代氧亚烷基的聚合物改性的硅烷类似、但使用无醚键连接基作为氟代氧亚烷基和可水解的甲硅烷基之间的连接基的表面处理剂,能够形成具有耐候性的防水/防油层。

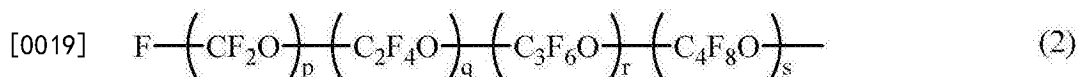
[0014] 随着研究工作继续,发明人发现,通式(1)的含有氟聚醚的聚合物是新的,并且在硅烷改性后变成在氟代氧烷基或氟代氧亚烷基和可水解的甲硅烷基之间具有无醚键连接基的聚合物。

[0015] 因此,本发明提供具有通式(1)的含有氟聚醚的聚合物:



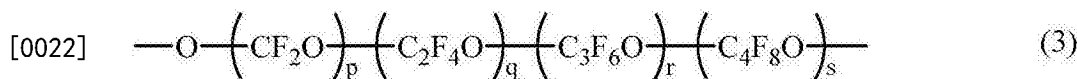
[0017] 其中,Rf为含有1价氟代氧烷基或2价氟代氧亚烷基的聚合物残基,Z为2价烃基,以及 α 为1或2。

[0018] 在一个优选的实施方案中, α 为1,并且所述1价氟代氧烷基为具有通式(2)的基团:



[0020] 其中p、q、r和s各自独立地为0~200的整数,p+q+r+s之和为3~200,每个重复单元可以为线形或支化的,并且各重复单元可无规地排列。

[0021] 在另一个优选实施方案中, α 为2,并且所述2价氟代氧亚烷基为具有通式(3)的基团:



[0023] 其中,p、q、r和s各自独立地为0~200的整数,p+q+r+s之和为3~200,每个重复单元可以为线形或支化的,并且各重复单元可无规地排列。

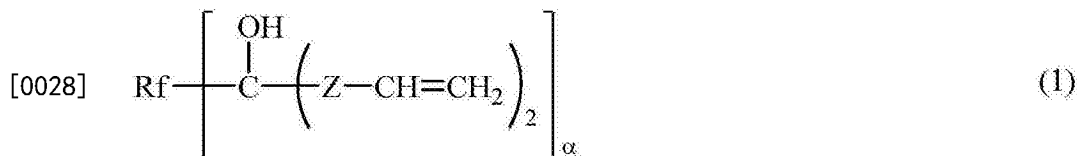
[0024] 在一个优选的实施方案中,Z为1-4个碳原子的直链亚烷基或亚苯基。

[0025] 发明的有益效果

[0026] 通式(1)的含有氟聚醚的聚合物是新颖的并用作含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷的前体。所述聚合物可被转化成含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷,其形成具有高防水/防油性的涂层。当用包括所述含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷和/或其部分水解缩合物的表面处理剂处理时,各种制品被赋予优异的防水/防油性,变得高度耐UV并长期保持防污性。

具体实施方式

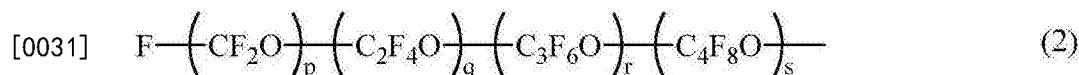
[0027] 本发明的含有氟聚醚的聚合物具有通式(1):



[0029] 其中Rf为含有1价氟代氧烷基的或含有2价氟代氧亚烷基的聚合物残基,Z为2价烃基,以及 α 为1或2。

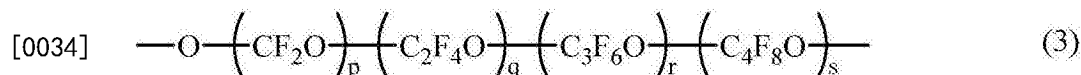
[0030] 在一个优选的实施方案中,其中 α 为1,所述1价氟代氧烷基为具有通式(2)的1价氟

代氧烷基:



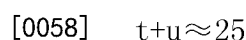
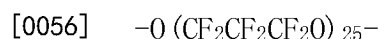
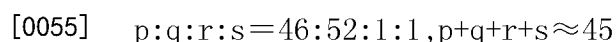
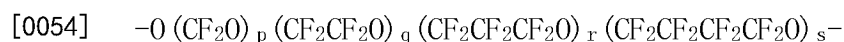
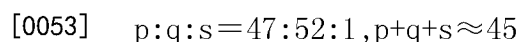
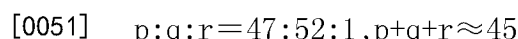
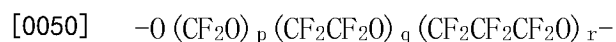
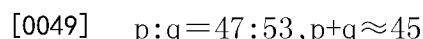
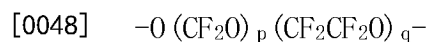
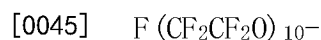
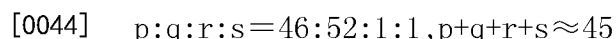
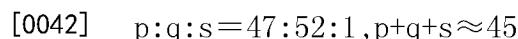
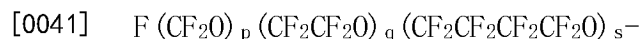
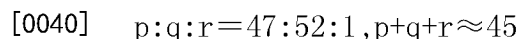
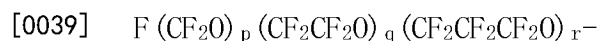
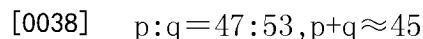
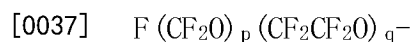
[0032] 其中, p 、 q 、 r 和 s 各自独立地为0~200的、优选10~100的整数, $p+q+r+s$ 之和为3~200、优选10~100, 每个重复单元可以为线形或支化的, 并且各重复单元可无规地排列。

[0033] 在另一个优选实施方案中, 其中 α 为2, 所述2价氟代氧亚烷基为具有通式(3)的2价氟代氧亚烷基:



[0035] 其中 p 、 q 、 r 和 s 各自独立地为0~200的、优选10~100的整数, $p+q+r+s$ 之和为3~200、优选10~100, 每个重复单元可以为线形或支化的, 并且各重复单元可无规地排列。

[0036] Rf中的所述1价氟代氧烷基或所述2价氟代氧亚烷基的实例如下所示。



[0059] 其中, p 、 q 、 r 和 s 如上所述, t 为1~24的整数, u 为1~24的整数, $t+u=r$, 并且各重复单元可以无规排列。

[0060] 在式(1)中,Z为2价烃基,其实例包括1~8个碳原子、优选1~4个碳原子的亚烷基,如亚甲基,亚乙基,亚丙基(三亚甲基或甲基亚乙基),亚丁基(四亚甲基或甲基亚丙基),六亚甲基和八亚甲基,亚芳基,如亚苯基,以及两种或更多种的组合,如亚烷基-亚芳基。优选Z为1~4个碳原子的线形亚烷基或亚苯基。由于本发明的含有氟聚醚的聚合物在分子中不包含低键能的连接基(典型地为醚键)作为式(1)中的Z,因此,从式(1)的聚合物的硅烷化改性获得的含有氟聚醚的聚合物改性的硅烷能够形成具有改善的耐候性和耐损性的涂层。

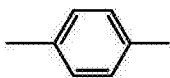
[0061] Z的优选基团如下所示。

[0062] $-\text{CH}_2-$

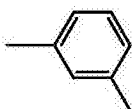
[0063] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0064] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

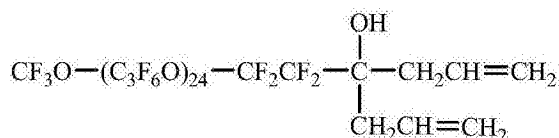
[0065] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$



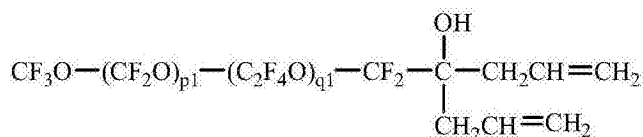
[0066]



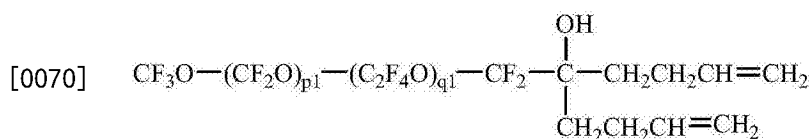
[0067] 式(1)的含有氟聚醚的聚合物的实例如下所示。在每个式中,氟代氧烷基或氟代氧亚烷基的形式的重复单元的重复数,也称为聚合度,可以为满足式(2)或(3)的任意数。



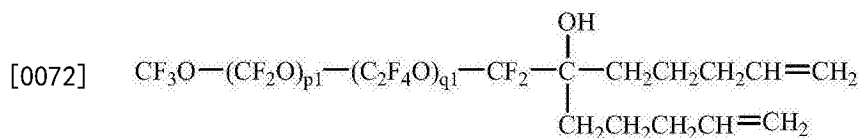
[0068]



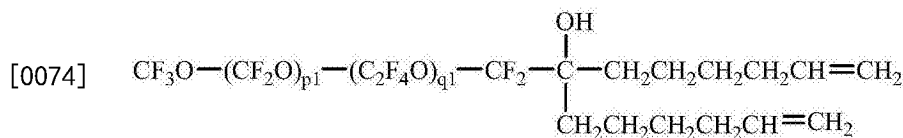
[0069] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



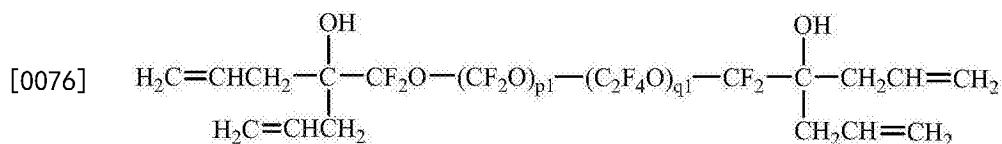
[0071] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



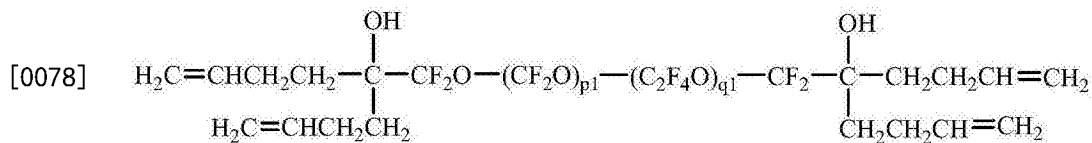
[0073] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



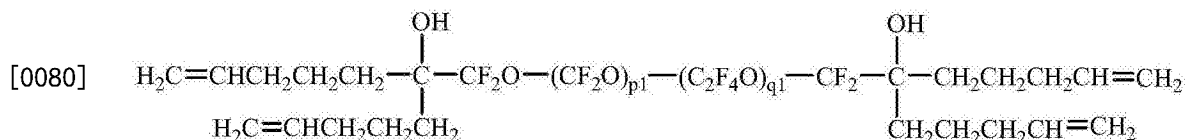
[0075] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0077] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

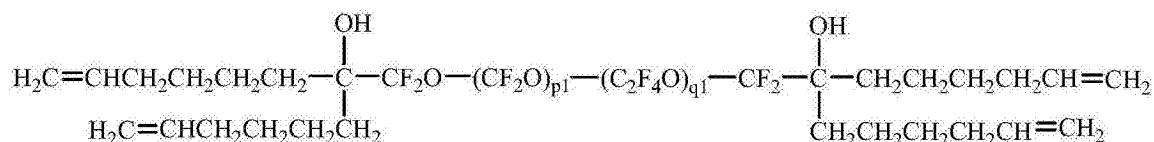


[0079] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0081] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

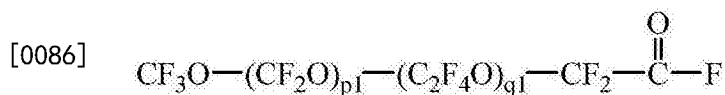
[0082]



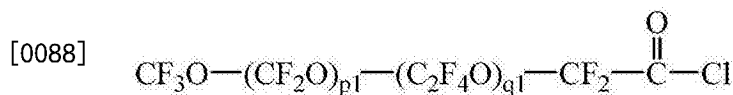
[0083] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

[0084] 可通过例如以下方法制备式(1)的含有氟聚醚的聚合物,其中 α 为1。在分子链一端具有酰基氟基团($-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$)的含全氟氧烷基的聚合物与作为亲核试剂的Grignard试剂和溶剂如1,3-双三氟甲基苯或四氢呋喃混合,并在0~80℃,优选50~70℃,以及更优选约60℃的温度老化1~6小时,优选3~5小时,以及更优选约4小时。

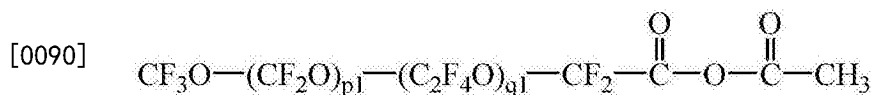
[0085] 除了酰基氟,含全氟氧烷基的聚合物还可在分子链一端具有其他基团,如酰基卤,酸酐,酯,羧酸或酰胺。在分子链一端具有该基团的含全氟氧烷基的聚合物的实例如下所示。



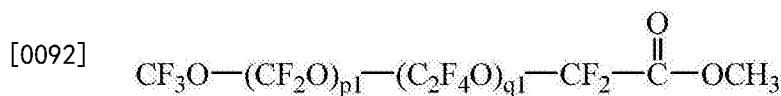
[0087] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



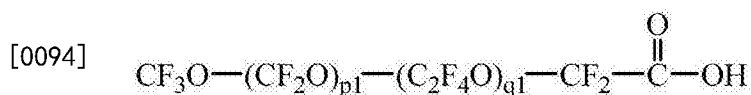
[0089] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



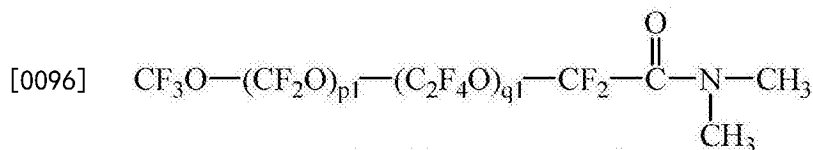
[0091] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0093] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0095] $p1:q1=47:53, p1+q1\approx 43$

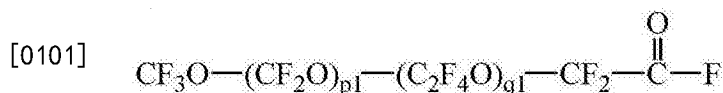


[0097] $p1:q1=47:53, p1+q1\approx 43$

[0098] 此处使用的亲核试剂可选自例如烯丙基卤化镁, 3-丁烯基卤化镁, 4-戊烯基卤化镁和5-己烯基卤化镁。也可使用对应的锂试剂。相对于聚合物的每当量的反应性端基(浓度), 以2~5当量, 优选2.5~3.5当量, 以及更优选约3当量的量使用亲核试剂。

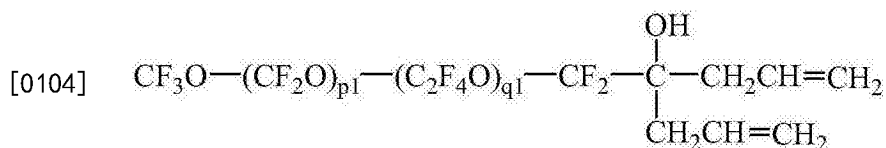
[0099] 作为溶剂, 合适的氟化学溶剂包括氢氟醚(HFE)溶剂(作为**Novec®**产品可从3M商购), 如1, 3-双三氟甲基苯, 三氟甲基苯, 甲基九氟丁基醚, 甲基九氟异丁基醚, 乙基九氟丁基醚, 乙基九氟异丁基醚, 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5-十氟-3-甲氧基-2-(三氟甲基)戊烷, 和由全氟化合物(作为**Fluorinert®**产品可从3M商购)组成的全氟溶剂。也使用有机溶剂, 例如醚溶剂, 如四氢呋喃, 乙二醇二甲醚, 二乙二醇二甲醚, 三乙二醇二甲醚, 四乙二醇二甲醚和二氧六环。相对于每100重量份聚合物, 以10~300重量份、优选100~200重量份和更优选约150重量份的量使用溶剂。

[0100] 接下来, 添加1M盐酸水溶液以结束反应。将反应溶液通过分离操作分成水层和氟化学溶剂层。在将溶剂馏除之前, 将氟化学溶剂层用丙酮洗涤, 得到含有氟聚醚的聚合物。例如, 当含全氟氧烷基的聚合物为下式:



[0102] $p1:q1=47:53, p1+q1\approx 43,$

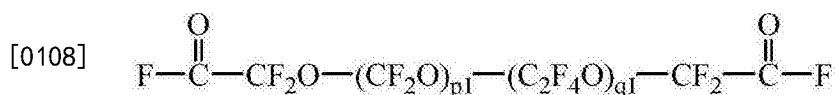
[0103] 并且亲核试剂为烯丙基卤化镁时, 获得由以下结构表示的具有羟基的含有氟聚醚的聚合物,



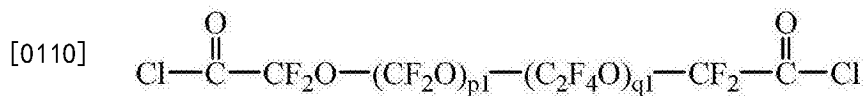
[0105] $p1:q1=47:53, p1+q1\approx 43。$

[0106] 可通过例如以下方法制备其中 α 为2的式(1)的含有氟聚醚的聚合物。在分子链任一端具有酰基氟基团($-\text{C}(=\text{O})-\text{F}$)的含全氟氧亚烷基的聚合物与作为亲核试剂的Grignard试剂和溶剂如1, 3-双三氟甲基苯或四氢呋喃混合, 并在0~80℃、优选50~70℃、以及更优选约60℃的温度老化1~6小时、优选3~5小时、以及更优选约4小时。

[0107] 除了酰基氟, 含全氟氧亚烷基的聚合物还可在分子链任一端具有其他基团, 如酰基卤, 酸酐, 酯, 羧酸或酰胺。在分子链两端具有该基团的含全氟氧亚烷基的聚合物的实例如下所示。



[0109] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0111] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



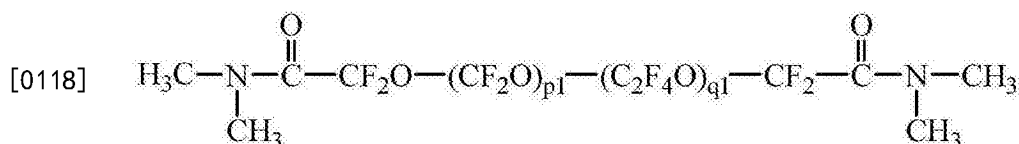
[0113] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0115] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0117] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$



[0119] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

[0120] 此处使用的亲核试剂可选自例如烯丙基卤化镁, 3-丁烯基卤化镁, 4-戊烯基卤化镁和5-己烯基卤化镁。也可使用对应的锂试剂。相对于聚合物的每当量的反应性端基(浓度), 以4~10当量、优选5~7当量、以及更优选约6当量的量使用亲核试剂。

[0121] 作为溶剂, 合适的氟化学溶剂包括氢氟醚(HFE)溶剂(作为**Novec®**产品可从3M商购), 如1,3-双三氟甲基苯, 三氟甲基苯, 甲基九氟丁基醚, 甲基九氟异丁基醚, 乙基九氟丁基醚, 乙基九氟异丁基醚, 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-3-甲氧基-2-(三氟甲基)戊烷, 和由全氟化合物(作为**Fluorinert®**产品可从3M商购)组成的全氟溶剂。也使用有机溶剂, 例如醚溶剂, 如四氢呋喃, 乙二醇二甲醚, 二乙二醇二甲醚, 三乙二醇二甲醚, 四乙二醇二甲醚和二氧六环。相对于每100重量份聚合物, 以10~300重量份、优选100~200重量份和更优选约150重量份的量使用溶剂。

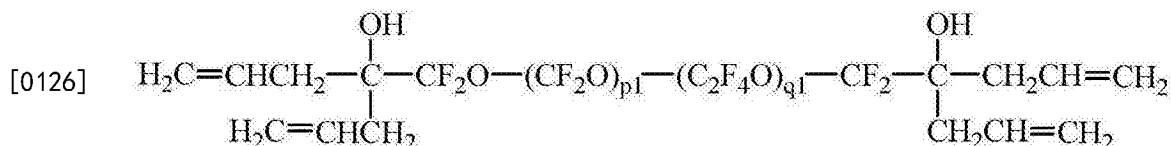
[0122] 接下来, 添加1M盐酸水溶液以结束反应。将反应溶液通过分离操作分成水层和氟化学溶剂层。在将溶剂馏除之前, 用丙酮洗涤氟化学溶剂层, 得到含有氟聚醚的聚合物。例如, 当含全氟氧亚烷基的聚合物为下式:



[0124] $p1:q1=48:52, p1+q1 \approx 43,$

[0125] 并且亲核试剂为烯丙基卤化镁时, 获得了由以下结构表示的具有羟基的含有氟聚

醚的聚合物，



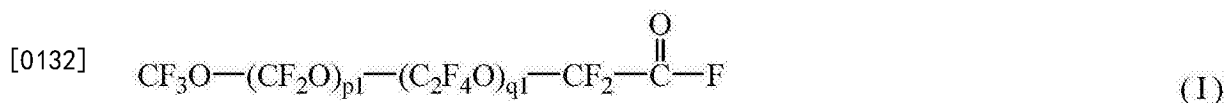
[0127] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$ 。

[0128] 实施例

[0129] 以下通过示例而非限制的方式给出如下本发明的实施例。

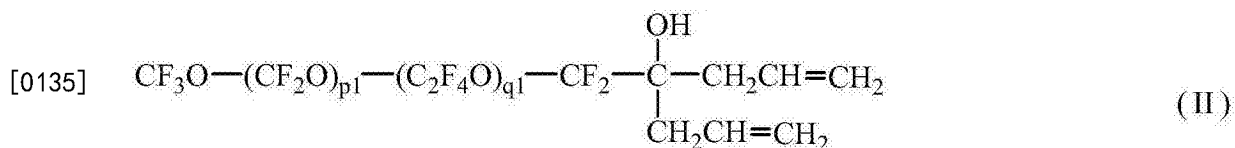
[0130] 实施例1

[0131] 将反应器中装入150g四氢呋喃和300g1,3-双三氟甲基苯,向其中逐滴添加160ml 0.7M烯丙基溴化镁。接下来,缓慢地逐滴添加300g ($4.8 \times 10^{-2}\text{mol}$) 下式(I)的化合物。



[0133] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

[0134] 将所得到的溶液在60℃加热4小时。之后将其冷却到室温并逐滴添加到300g1.2M盐酸水溶液以结束反应。将下层或氟化合物层通过分离操作回收并用丙酮洗涤。洗涤后的下层或氟化合物层被再次回收。将残余溶剂在真空中馏除,得到292g下式(II)的含有氟聚醚的聚合物。



[0136] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

[0137] 利用 ^1H -NMR分析聚合物,结果如下所示。

[0138] ^1H -NMR

[0139] $\delta 2.2$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 1H

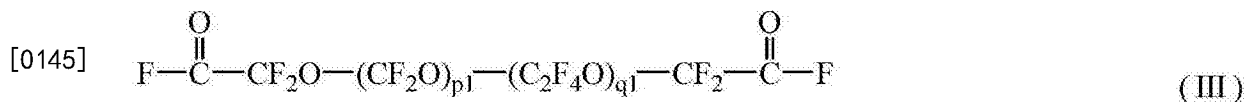
[0140] $\delta 2.4$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H

[0141] $\delta 5.1$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H

[0142] $\delta 5.7$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 2H

[0143] 实施例2

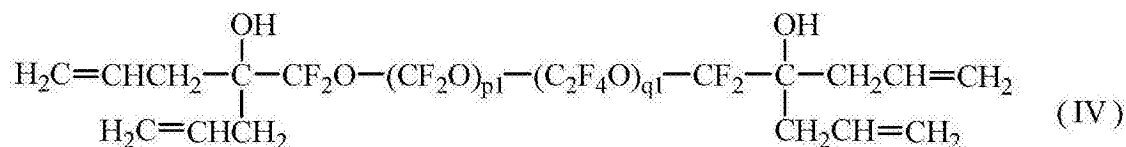
[0144] 将反应器中装入150g四氢呋喃和300g1,3-双三氟甲基苯,向其中逐滴添加320ml 0.7M烯丙基溴化镁。接下来,缓慢地逐滴添加300g ($9.6 \times 10^{-2}\text{mol}$) 下式(III)的化合物。



[0146] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$

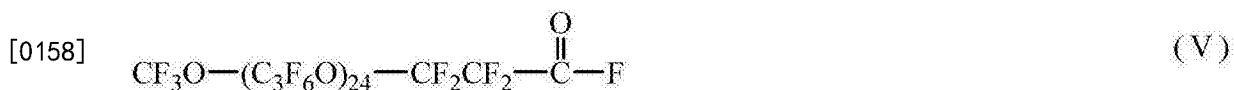
[0147] 将得到的溶液在60℃加热4小时。之后将其冷却到室温并逐滴添加到300g1.2M盐酸水溶液以结束反应。将下层或氟化合物层通过分离操作回收并用丙酮洗涤。洗涤后的下层或氟化合物层被再次回收。将残余溶剂在真空中馏除,得到286g下式(IV)的含有氟聚醚的聚合物。

[0148]

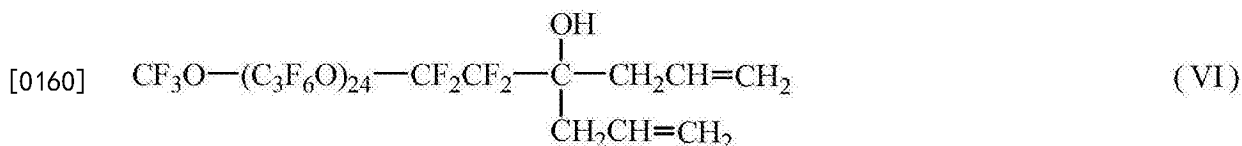
[0149] $p1:q1=47:53, p1+q1 \approx 43$ [0150] 利用 ^1H -NMR分析聚合物,结果如下所示。[0151] ^1H -NMR[0152] $\delta 2.2$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 1H[0153] $\delta 2.4$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H[0154] $\delta 5.1$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H[0155] $\delta 5.6$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 2H

[0156] 实施例3

[0157] 将反应器中装入150g四氢呋喃和300g1,3-双三氟甲基苯,向其中逐滴添加160ml 0.7M烯丙基溴化镁。接下来,缓慢地逐滴添加300g ($4.8 \times 10^{-2}\text{mol}$) 下式(V)的化合物。



[0159] 将所得到的溶液在60℃加热4小时。之后将其冷却到室温并逐滴添加到300g1.2M盐酸水溶液以结束反应。将下层或氟化合物层通过分离操作回收并用丙酮洗涤。洗涤后的下层或氟化合物层被再次回收。将残余溶剂在真空中馏除,得到277g下式(VI)的含有氟聚醚的聚合物。

[0161] 利用 ^1H -NMR分析聚合物,结果如下所示。[0162] ^1H -NMR[0163] $\delta 2.2$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 1H[0164] $\delta 2.3$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H[0165] $\delta 5.1$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 4H[0166] $\delta 5.7$ ($-\text{COH}(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2)_2$) 2H

[0167] 日本专利申请No.2014-074126通过引用并入本文。

[0168] 尽管已描述了一些优选的实施方案,根据以上教导可进行许多改进和变化。因此应当理解在不脱离所附权利要求范围下,本发明可由如上详细描述以外的其他方式实现。