



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105246994 B

(45)授权公告日 2017. 11. 03

(21)申请号 201480031083.9

(22)申请日 2014.05.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105246994 A

(43)申请公布日 2016.01.13

(30)优先权数据
61/829,577 2013.05.31 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.11.30

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2014/038026 2014.05.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/193654 EN 2014.12.04

(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 裘再明 J·S·拉托雷

(74)专利代理机构 北京市金杜律师事务所
11256

代理人 陈长会 侯宝光

(51)Int.Cl.
C08G 77/385(2006.01)

(56)对比文件
US 5548054 A, 1996.08.20,
EP 1300433 A2, 2003.04.09,
JP 3626079 B2, 2005.03.02,
CN 102597118 A, 2012.07.18,
US 4384100 A, 1983.05.17,

审查员 鲁慧

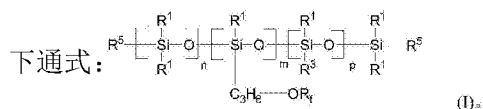
权利要求书3页 说明书23页

(54)发明名称

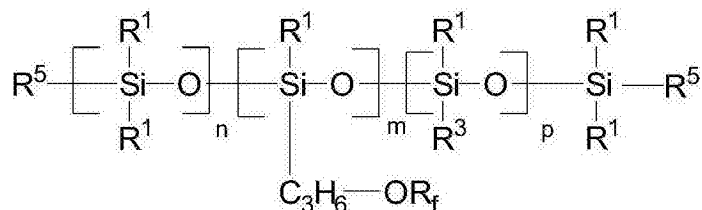
氟代烷基有机硅

(57)摘要

本发明描述了新型氟代烷基有机硅和其在剥离涂层中的用途。所述氟代烷基有机硅具有以



1. 一种氟代烷基有机硅, 其由下式表示:



其中

每个 R^1 独立地为烷基或芳基;

R_f 为下式表示的基团

$-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$, 其中 q 和 r 独立地为0至4,

X 为共价键、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_f^1$, 其中 R_f^1 为 C_1-C_3 全氟烷基;

R^3 为 $-\text{H}$ 、 $-\text{OR}^4$ 或 $-(\text{CH}_2)_3-\text{R}^4$, 其中 R^4 为 C_1-C_{50} 烷基;

n 为0至2000;

m 大于等于0;

p 为0至2000, 并且 $n+p$ 为至少1;

R^5 为 H 、烷基、芳基、 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 或 R^3 ;

其中所述氟代烷基有机硅具有至少一个 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 基团。

2. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 R_f 选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 。

3. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 n 与 m 的比率大于1。

4. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 m 为至少2。

5. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 R^5 为 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 。

6. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 p 为至少1, 并且 R^3 为 H 。

7. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 p 为至少1, 并且 R^3 为 $-\text{O}-\text{R}^4$, 其中 R^4 为 C_1-C_4 烷基。

8. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 p 为至少1, 并且 R^3 为 $-(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{R}'$, 其中 R' 为 C_1-C_{48} 烷基。

9. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 R_f 包含1至8个全氟化碳原子。

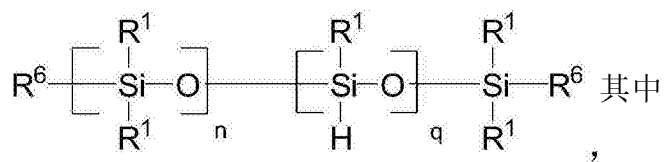
10. 根据权利要求1所述的氟代烷基有机硅, 其中 m 与 p 的比率为100:0至10:90。

11. 一种制备权利要求1所述的氟代烷基有机硅的方法, 其包括在硅氢加成催化剂的存在下由下式表示的全氟烷基烯丙基醚和含水有机硅的硅氢加成:

$\text{R}_f-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, 其中 R_f 为由式 $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$ 表示的基团,

其中 q 和 r 独立地为0至4;

其中所述含水有机硅由下式表示:



每个 R^1 独立地为烷基或芳基；

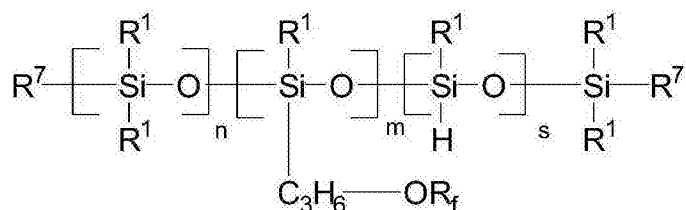
n 为0至2000；并且

q 大于等于0；

R^6 为H、烷基或芳基，

条件是所述含水有机硅包含至少一个Si-H基团。

12. 根据权利要求11所述的方法，其中所述氟代烷基有机硅由下式表示：



其中

n 为0至2000；

m 大于等于0；

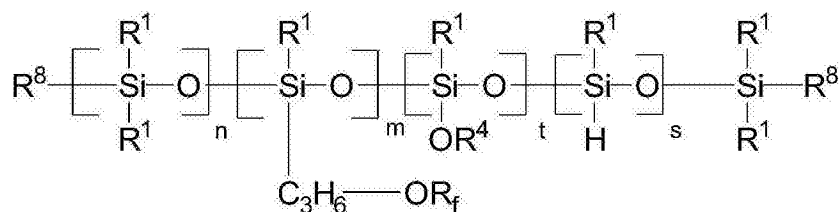
s 为0至2000；

R^7 为H、烷基、芳基或 $-(C_3H_6) - O - R_f$ ；

条件是所述氟代烷基有机硅包含至少一个Si-H基团和至少一个 $-(C_3H_6) - O - R_f$ 基团。

13. 根据权利要求12所述的方法，其包括所述Si-H基团与由式 $R^4 - OH$ 表示的醇的烷氧基化的另一个步骤，其中 R^4 为 $C_1 - C_4$ 烷基。

14. 根据权利要求13所述的方法，其中所述氟代烷基有机硅由下式表示：



其中

n 为0至2000；

m 为至少1；

s 大于等于0；

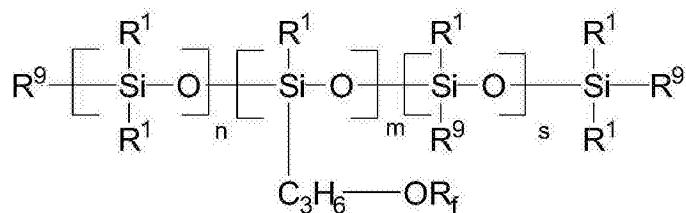
t 大于等于0；

R^8 为H、烷基或芳基或 OR^4 ，其中 R^4 为H或 $C_1 - C_{15}$ 烷基；

条件是所述氟代烷基有机硅包含至少一个Si- OR^4 基团和至少一个Si-H基团。

15. 根据权利要求12所述的方法，其包括所述Si-H基团与由式 $CH_2 = CH - R^4$ 表示的化合物的硅氢加成的另一个步骤，其中在硅氢加成催化剂的存在下， R^4 为 $C_1 - C_{50}$ 烷基。

16. 根据权利要求15所述的方法，其中所述氟代烷基有机硅由下式表示：



其中

n为0至2000;

m为至少1;

s大于等于0;

R⁹为烷基、芳基或-(C₃H₆)-R⁴,其中R⁴为C₁-C₅₀烷基;

条件是所述氟代烷基有机硅包含至少一个-(C₃H₆)-R⁴基团。

17. 根据权利要求12所述的方法,其包括所述氟代烷基有机硅与乙烯基有机硅聚合物交联的另一个步骤。

18. 一种剥离衬件,其包括背衬和位于所述背衬的至少一个主表面上的权利要求1所述的氟代烷基有机硅的固化涂层的层。

19. 根据权利要求18所述的剥离衬件,其中所述氟代烷基有机硅的R⁵和R³中的至少一者为-OR⁴,其中R⁴为C₁-C₄烷基。

20. 根据权利要求18所述的剥离衬件,其中所述氟代烷基有机硅的R⁵和R³中的至少一者为H,并且所述氟代烷基有机硅的R⁵和R³中的至少一者为-OR⁴并且通过与乙烯基有机硅的硅氢加成进行固化,以从Si-OR⁴进行水分或光酸固化。

21. 根据权利要求19所述的剥离衬件,其中在光酸发生剂存在下,所述氟代烷基有机硅进行光辐射固化。

22. 一种粘合剂制品,其包括(I)剥离衬件,所述剥离衬件包括背衬和位于所述背衬的至少一个表面上的固化剥离涂层,所述固化剥离涂层包含权利要求1所述的氟代烷基有机硅,和(II)与所述剥离衬件的表面接触的压敏粘合剂。

氟代烷基有机硅

背景技术

[0001] 压敏粘合剂 (PSA) 是一类重要的材料。通常,压敏粘合剂通过轻压(例如,指压)粘附于基材,并且一般不需要任何后固化(例如,加热或辐射)来达到其最大粘结强度。多种 PSA 化学品是可用的。压敏粘合剂,特别是有机硅 PSA 提供下述有用的特性中的一个或多个:对低表面能 (LSE) 表面的粘合、具有短停留时间的快速粘合、宽泛的使用温度(即,在高温极限和低温极限下的性能)、耐湿性、耐候性(包括耐紫外线 (UV) 辐射、氧化和湿度)、对应力变化(如施加应力的方式、频率和角度)的敏感度降低以及耐化学物质(如溶剂和增塑剂)和生物物质(如霉菌和真菌)。

[0002] 氟化的剥离涂层常常与 PSA,特别是有机硅 PSA 一起使用以提供所需的剥离性质。在一些实施例中,所需的剥离力以 180° 剥离角和 230 厘米/分钟 (90 英寸/分钟) 不大于 50 克/25 毫米,例如不大于 30 克/25 毫米。然而,对于可用来实现所需剥离性能的氟化剥离涂层的选择是有限的,特别是对湿式浇注(例如,溶剂基、水基和热熔融涂布的) PSA 而言。例如,极少剥离材料提供粘合剂的稳定、一致、平滑的剥离。

[0003] 最常见的氟化剥离涂层是由 $R_f-CH=CH_2$ 制成的带有侧链 $R_fCH_2CH_2-$ 基团的氟代有机硅材料,其中 R_f 通常是 CF_3- 或 $CF_3CF_2CF_2CF_2-$ 基团。然而,可商购获得的氟代有机硅剥离涂层通常更昂贵。有关常用氟代有机硅剥离材料的高成本的原因据信涉及:a) $R_fCH=CH_2$ 用于产生低硅氢加成反应的更低反应性,和 b) 以两个步骤由昂贵 R_f-I 制备:i) 加成乙烯以形成 $R_f-CH_2CH_2-I$ 和 ii) HI 的消除。

[0004] 本发明进一步提供了新型氟代烷基有机硅,该新型氟代烷基有机硅可用作剥离材料或也可与一种或多种其他低表面能材料(例如,含氟聚合物,带有侧链 R_f 基团的聚丙烯酸酯,较低成本氟代烷基有机硅和非氟化有机硅)共混,同时保持瞬时氟代有机硅材料的所需低剥离特性。此外,在一些实施例中,可以使用高共混比的低表面能材料,而不在移除包含该氟代有机硅的共混剥离材料之后不利地影响粘合剂的再粘附力。

[0005] 申请人已确认高反应性的氟化烯烃,以用于高收率的硅氢加成产物(得自含水有机硅)并且随后以降低成本提供具有对现有产品的类似或更佳性能的新型氟代烷基有机硅。

发明内容

[0006] 本发明涉及新型氟代烷基有机硅和其作为剥离材料的用途。在另一方面,本发明提供剥离衬垫,该剥离衬垫包括基材和粘结至基材的主表面的根据本发明的剥离材料。在另一方面,本发明提供一种包含氟代烷基有机硅剥离材料的交联或非交联涂层。

[0007] 在另一方面,本发明提供包含具有第一主表面和第二主表面的粘合剂的粘合剂制品,其中该粘合剂的第一主表面与根据本发明的剥离材料接触。在一些实施例中,粘合剂制品还包括具有第一主表面和第二主表面的第一基材(或背衬),其中剥离材料粘结至第一基材的第一主表面。在一些实施例中,粘合剂的第二主表面与第一基材的第二主表面接触。在一些实施例中,粘合剂的第二主表面与独立选择的第二剥离材料接触,该第二剥离材料粘

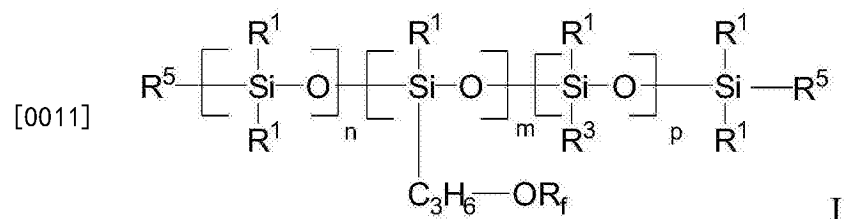
结至第一基材的第二主表面。在一些实施例中,粘合剂制品还包括第二基材,其中粘合剂的第二主表面与第二基材的主表面接触。

[0008] 在一些实施例中,粘合剂包含有机硅粘合剂。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚(二有机硅氧烷)。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚脲嵌段共聚物。在一些实施例中,有机硅粘合剂包含聚二有机硅氧烷-聚乙二酰胺共聚物。在一些实施例中,有机硅粘合剂还包含增粘剂。在一些实施例中,粘合剂包括丙烯酸类粘合剂。

[0009] 在另一方面,本发明提供一种通过全氟烷基乙烯基醚与含水有机硅之间的硅氢加成反应制备氟代烷基有机硅的方法。

具体实施方式

[0010] 本公开提供了由下式表示的新型氟代烷基有机硅:



[0012] 其中

[0013] 每个 R^1 独立地为烷基或芳基;

[0014] R_f 为由下式表示的全氟烷基:

[0015] $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$,

[0016] 其中 q 和 r 独立地为0至4;

[0017] X 为共价键 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_f^1$,其中 R_f^1 为 C_1-C_3 全氟烷基;

[0018] R^3 为 $-\text{H}$ 、 $-\text{OR}^4$ 或 $-(\text{C}_3\text{H}_6)_3-\text{R}^4$,其中 R^4 为 C_1-C_{50} 烷基;

[0019] n 为0至2000,优选至少10;

[0020] m 可为零;

[0021] p 可为0至2000,并且 $n+p$ 为至少1;

[0022] R^5 为 H 、烷基、芳基、 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 或 R^3 ;

[0023] 其中氟代烷基有机硅具有至少一个 R_f 基团,优选至少两个 R_f 基团,作为 R^5 和/或处于带有下标 m 的硅氧烷单元中。在一些实施例中, p 为至少1,优选至少2。 R_f 可包含1至8个,优选2至6个全氟化碳原子。

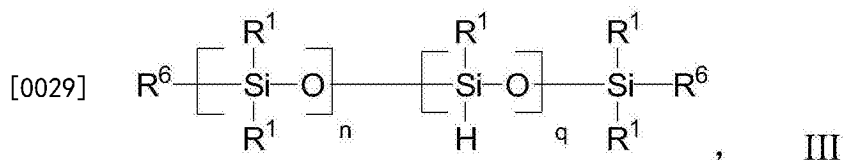
[0024] 在一些实施例中, $m:p$ 的比率为100:0至10:90。

[0025] 所公开的氟代烷基有机硅包含侧链或末端 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{OR}_f$ 基团,其还可包含反应性含氢硅烷基团($\text{H}-\text{Si}$)、烷氧基硅烷基团($\text{RO}-\text{Si}$)、烷基硅烷基团($\text{Si}-\text{R}$),作为 R^5 和/或处于带有下标 p 的硅氧烷单元中。在一些实施例中,有机硅的烷基和烷氧基基团可为长链($\text{C}_{16}-\text{C}_{50}$),作为 R^5 和/或处于带有下标 p 的硅氧烷单元中。

[0026] 式I的新型氟代烷基有机硅在存在硅氢加成催化剂的情况下可通过全氟烷基烯丙基醚的硅氢加成反应制备,该全氟烷基烯丙基醚由下式表示:

[0027] $\text{R}_f-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, II,

[0028] 其中含水有机硅由下式表示:



[0030] 其中

[0031] 每个 R^1 独立地为烷基或芳基；

[0032] n 为0至2000；优选至少10；

[0033] q 可为零；

[0034] R^6 为H、烷基或芳基；

[0035] 条件是含水有机硅包含至少一个Si-H基团，优选至少两个Si-H基团。因此，式III中带有下标 q 的有机硅单元可为至少一个，优选至少两个，并且/或 R^6 可为H。

[0036] 全部或部分的含水有机硅的Si-H基团可与式III的烯丙基醚反应。在一些实施例中，未反应的氢化硅烷化(Si-H)基团可转化成其他可用的官能团，如本文所述。

[0037] 式I的氟代烷基有机硅具有至少200，优选至少1000的 M_w 。在一些实施例中， M_w 可为2000或更大。在一些实施例中， M_w 可限于1,000,000或更小；优选地限于500,000或更小。在一些实施例中， n 、 m 和 p 各自大于1，并且其中 n 与 m 的比率大于1，优选地 n 与 m 的比率大于10。在一些实施例中， R^3 为H，并且 m 与 p 的比率为10:90至100:0，优选地20:80至80:20。在一些实施例中， R^3 为 OR^4 （如本文所述制备）。

[0038] 式I的氟代烷基有机硅部分地由具有如式III所表示的多个Si-H基团的至少一种含水有机硅制备。包含有机硅的可用Si-H基团的示例包括氢化物封端的聚二甲基硅氧烷（具有式 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n\text{SiMe}_2\text{H}$ （CAS 70900-21-9））；氢化物封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物（具有式 $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_2\text{H}$ （CAS 69013-23-6））；三甲基硅氧基烷封端的聚甲基含氢硅氧烷（具有式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_3$ （CAS 63148-57-2））；三甲基硅氧烷封端的甲基氢硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物（具有式 $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{SiMe}_2\text{O})_n(\text{SiMeHO})_q\text{SiMe}_3$ （CAS 68037-59-2））；三甲基硅氧烷封端的聚乙基聚硅氧烷（具有式 $\text{Et}_3\text{SiO}(\text{SiEtHO})_q\text{SiEt}_3$ （CAS 24979-95-1））；氢化物封端的聚（苯基二甲基氢硅氧基硅氧烷）（具有式 $\text{HSiMe}_2\text{O}(\text{SiPh}(\text{OSiMe}_2\text{H})_0)_q\text{SiMe}_2\text{H}$ ）；均可商购自供应商，诸如，例如盖勒斯特公司（Gelest, Inc.）或道康宁公司（Dow Corning Corp.）。

[0039] 氟代烷基有机硅是含水有机硅和全氟烷基烯丙基醚的硅氢加成反应的产物，该全氟烷基烯丙基醚由下式表示：

[0040] $\text{R}_f\text{-OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, II

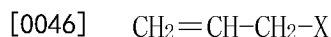
[0041] 其中

[0042] R_f 为由下式表示的全氟烷基：

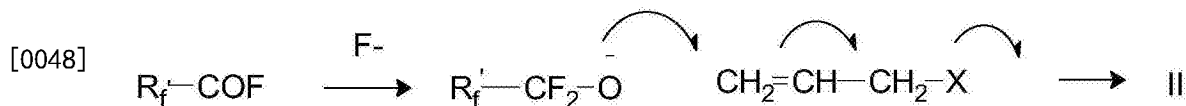
[0043] $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$ ，其中 q 和 r 独立地为0至4，并且 X 为共价键-0-或者 $-\text{NR}_f^1$ ，其中 R_f^1 为 C_1 - C_3 全氟烷基。优选地 $q+r$ 为至少1，更优选地为至少2。

[0044] 应当理解， R_f 基团可为直链或支链的或它们的组合，并且具有与醚氧相邻的 $-\text{CF}_2-$ 基团。全氟化碳原子在基团 $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$ 中的数量为1至8，优选3至6。优选的 $-\text{R}_f$ 基团包括 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 或 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。

[0045] 式II的全氟烷基烯丙基醚可在氟离子的存在下通过全氟化酰基氟与烯丙基化合物的烯丙基化制备,其中该烯丙基化合物由下式表示:



[0047] 其中“X”为离去基团,诸如甲苯磺酸酯、卤化物、乙酰氧基或甲磺酸酯基。反应的结果,氟代烷基烯丙基醚具有与醚氧相邻的 $-\text{CF}_2-$ 基团和 $-\text{CH}_2-$ 基团。可用的烯丙基化合物包括 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{I}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})\text{R}^{10}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OSO}_3\text{R}^{10}$,其中 R^{10} 为烷基或芳基。



[0049] 利用无水的氢氟化物(“Simons”ECF)或 $\text{KF} \cdot 2\text{BF}_3$ (“Phillips”ECF)作为电解质,可制备全氟化的酰基氟化物,例如通过对应烃羧酸或其衍生物(诸如羧酸卤离子、酸酐或酯)的电化学氟化作用(ECF)。“Simons”ECF方法的详情可见于美国专利2,519,983(Simons)和S.Nagase的《氟化工杂志》((I FLUORINE Chem),第77版,第77-106页(1967年)),并且W.V.Childs等人在《有机氟化学》中的《阳极氟化》((Anodic Fluorination,ORGANIC FLUOROCHEMISTRY),1103-04,1113-17(Henning Lund&Manuel M.Baizer编辑,1991年))提供了“Phillips”ECF方法的说明。应当理解,酰基氟基团 $-\text{COF}$ 将被转化成 CF_2 基团: $\text{R}_f'-\text{COF} \rightarrow \text{R}_f'$ 。

[0050] 全氟化酰基氟化物还可以通过离解全氟化羧酸酯(其可通过用氟气体的直接氟化作用制备自对应烃或部分氟化羧酸酯)来制备。离解可通过下述方式实现,通过在反应条件下使全氟化酯接触氟离子源(参见美国5,466,877(Moore)中所描述的方法,其说明书以引用的方式并入本文),或通过使酯与至少一种引发试剂组合,该引发试剂选自气态非羟基亲核试剂;液态非羟基亲核试剂;和至少一种非羟基亲核试剂(气态、液态或固态)和至少一种溶剂(其对酰化剂为惰性的)的混合物。

[0051] 可用于离解反应中的引发试剂是能够与全氟化酯的亲核反应的那些气态或液态非羟基亲核试剂和气态、液态或固态非羟基亲核试剂和溶剂的混合物(下文称为“溶剂混合物”)。可容许少量的羟基亲核试剂的存在。

[0052] 合适的气态或液态非羟基亲核试剂包括二烷基胺、三烷基胺、酰胺、烷基亚砷、噻唑烷酮、吡啶等,以及他们的混合物。用于溶剂混合物中的合适非羟基亲核试剂包括此类气态或液态非羟基亲核试剂,以及固态非羟基亲核试剂,例如氟化物、氰化物、氰酸脂、碘化物、氯化物、溴化物、醋酸盐、硫醇盐、烷氧化物、硫氰酸盐、叠氮化物、三甲硅烷基二氟化物、亚硫酸氢盐和二氟化物阴离子,这些二氟化物阴离子可以碱金属、铵、烷基取代的铵(单、二、三或四取代的)或四血清磷盐以及他们的混合物的形式使用。此类盐一般为可商购获得的,但是若需要,可以通过已知方法制备,例如M.C.Sneed&R.C.Brasted,在《无机化学大全》(第6卷,第61-64页(1957年)(6COMPREHENSIVEINORGANIC CHEMISTRY61-64(1957)))中的《碱金属》(ne Alkali Metals)和H.Kobler等人在《化学年志》((ANN.CHEM.)1937年,(Justus Liebig's编辑,1978))中所描述的那些,其中它们的说明书也以引用方式并入本文。

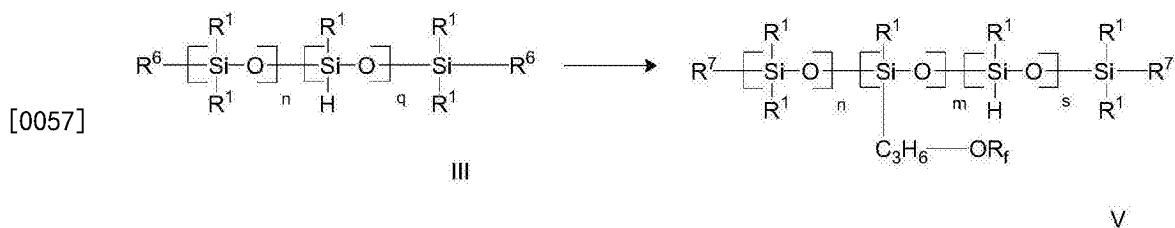
[0053] 可用的无水含氟化合物“ M^+F^- ”是将离解以形成无水氟离子源的那些。此类化合物包括金属氟化物(例如,氟化钾、氟化铷和氟化铯)、金属二氟化物和季铵和氟化~~季铵~~。为确

保所需产品的足够收率,无水含氟化合物必须与氟化的含羰基化合物至少以化学计量,即,以相对于羰基团的1:1摩尔比来反应。然而,为了达到最大收率,优选地无水含氟化合物以轻微的摩尔过量至对 R_f' COF的比率至多约1.1:1或1.5:1反应。氟化物催化的全氟化酰基氟反应在US 5750797 (Flynn等人)中有所描述,该专利以引用方式并入本文。

[0054] 优选地, R_f' COF从烃前体通过电化学氟化作用制备,诸如 $R' C(O)F$ 、 $[R' C(O)]_2O$ 、 $CH_2=CHC(O)OC_3H_7$ 和 $CH=CMeCO_2C_4H_9$,其中 R' 是 C_1 - C_8 烷基,可选的包含链中(处于链中的)氧或氮。

[0055] 在硅氢加成催化剂的存在下,式II的全氟烷基烯丙基醚的化合物通过式III的含水有机硅进行硅氢加成以制备式I的氟代烷基有机硅。全部或部分的Si-H基团可经历与式II的化合物的硅氢加成。在下文方案I中,下标“q”表示初始链中含氢硅烷单元的数量,m表示通过硅氢加成取代的那些链中单元的数量,并且下标s是剩余链中Si-H基团的数量。此外,在 R^6 是H的情况下,全部或部分的这些末端Si-H基团可经历硅氢加成以将末端 R_f 基团提供于 R^7 中。在一些实施例中,全部的Si-H基团(无论末端或链中)将转化成或 $-(C_3H_6)-OR_f$ 基团。应当进一步理解,式II的氟代烷基醚的硅氢加成可产生两个丙基异构体:丙烯($Si-(CH_2)_3-$)和异丙基($Si-CH(CH_3)CH_2-$)。这两个异构体一般示出为 $-(C_3H_6)-$ 。

[0056] 方案I



[0058] 其中

[0059] 每个 R^1 独立地为烷基或芳基;

[0060] n 为0至2000;

[0061] m 可为0,优选至少1;

[0062] q 可为零;

[0063] s 可为0;

[0064] R^6 为H、烷基或芳基;

[0065] R^7 为H、烷基、芳基或 $-(C_3H_6)-OR_f$;

[0066] 条件是式III的原料包含至少一个,优选地至少2个Si-H基团,并且条件是式V的产物包含至少一个,优选至少2个 $-(C_3H_6)-OR_f$ 基团,无论是否为由带有下标 m 的单元所表示的链中,和/或 R^7 基团中的一者或两者可为 $-(C_3H_6)-OR_f$ 基团。另外,在存在式II中化合物的部分硅氢加成的情况下,方案I中的产物还将包含链中Si-H基团,由带有下标 s 的单元表示,和/或 R^7 基团中的一者或两者可为H。

[0067] 关于硅氢加成反应,多个专利提出使用各种钴、铈、镍、钯或铂的络合物作为硅氢加成反应的催化剂。例如,美国专利4,288,345 (Ashby等人)公开了在硅氢加成反应中作为催化剂的铂-硅氧烷络合物。美国专利3,715,334、No. 3,775,452和No. 3,814,730 (Karstedt等人)公开了在硅氢化反应中作为催化剂的其他铂-硅氧烷络合物。美国专利3,470,225 (Knorre等人)公开了有机硅化合物的制备,通过使用实验式 $PtX_2(RCOCR'COR'')_2$ 的铂化合物

向含至少一个非芳族双键或三键的碳-碳键的有机化合物中加入含硅键合氢的化合物,其中X为卤素,R为烷基,R'为氢或烷基,并且R''为烷基或烷氧基。

[0068] 在上述专利中所公开的催化剂通过其高催化活性来表征。用于加速前述热活化加成反应的其它铂络合物包括:具有式 $(\text{PtCl}_2\text{C}_3\text{H}_6)_2$ 的粗铂环丁烷络合物(美国专利3,159,662,Ashby);亚铂盐和烯烃的络合物(美国专利3,178,464,Pierpoint);通过将氯铂酸与醇、醚、醛或它们的混合物进行反应制备的含铂络合物(美国专利3,220,972,Lamoreaux);选自三甲基碘化铂和六甲基二铂的铂化合物(美国专利3,313,773,Lamoreaux);烃基或卤烃基腈-卤化铂(II)络合物(美国专利3,410,886,Joy);六甲基-二吡啶-二碘化铂(美国专利3,567,755,Seyfried等人);由氯铂酸与具有至多15个碳原子的酮进行反应获得的铂固化催化剂(美国专利3,814,731,Nitzsche等人);具有一般式 $(\text{R}')\text{PtX}_2$ 的铂化合物,其中R'为具有两个脂族碳-碳双键的环烃自由基或取代环烃自由基,并且X为卤素或烷基自由基(美国专利4,276,252,Kreis等人);铂炔烃络合物(美国专利4,603,215,Chandra等人);铂烯烃环己烯络合物(美国专利4,699,813,Cavezzan);以及通过氢化硅或硅氧烷氢化物(siloxane hydride)以及铂(0)或铂(II)络合物之间的反应提供的胶态硅氢化催化剂(美国专利4,705,765,Lewis)。

[0069] 尽管这些铂络合物和多种其他的络合物在用于加快硅氢加成的工艺中用作催化剂,但用于促进这些化合物之间通过紫外线或可见光辐射活化的加成反应的工艺在某些情况下可为优选的。可以用来引发紫外线辐射活化的硅氢加成的铂络合物已经公开,例如铂偶氮络合物(美国专利No.4,670,531,Eckberg); $(\eta^4\text{-环戊二烯})$ 二芳基铂络合物(美国专利4,530,879,Drahnak);和 $(\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 三烷基铝络合物(美国专利4,510,094,Drahnak)。其它通过紫外线辐射可固化的组合物包括在美国专利4,640,939和4,712,092以及欧洲专利申请0238033中描述的那些。美国专利4,916,169(Boardman等人)描述了通过可见光辐射活化的硅氢加成反应。美国专利6,376,569(Oxman等人)描述了用于含硅键合的氢的化合物与含脂肪族不饱和基团的化合物的光化学辐射活化的加成反应的处理,该加成称为硅氢加成,改进包括作为铂硅氢加成催化剂,使用 $(\eta^5\text{-环戊二烯基})$ 三($\sigma\text{-脂族}$)铂络合物,并且作为反应促进剂,自由基光引发剂能够吸收光化学辐射,即,具有约200nm至约800nm波长范围内的光。作为敏化剂,处理还可以采用吸收光化学辐射并能将能量传递到上述铂络合物或铂络合物/自由基光引发剂组合的化合物,使得一旦暴露于光化学辐射就引发硅氢加成反应。该工艺既适用于低分子量化合物的合成又适用于高分子量化合物(例如聚合物)的固化。

[0070] 还可使用硅氢加成催化剂与光催化剂和/或固化方法的组合。

[0071] 催化剂通常以有效催化硅氢加成反应的量存在。更典型地,催化剂以足以向每百万份的有机硅聚合物的Si-H基团提供低至一份或更少份的催化剂的量存在。另一方面,还可使用这样的催化剂量:足以向每1,000份具的有机硅聚合物的Si-H基团提供高达1至10份或更多份的催化剂。全部或部分的Si-H基团可以全氟烷基进行官能化。

[0072] 在硅氢加成催化剂的存在下,在温和条件(诸如室温)下,式III的含水有机硅与式II的化合物的硅氢加成易于以高收率生产式I的氟代烷基有机硅。式II的氟代烷基烯丙基醚展示对含水有机硅的高反应性,并且该反应可受控于将含水有机硅缓慢加成到氟代烷基烯丙基醚和催化剂的溶液中(具有或不具有溶剂)。相比之下,在类似条件下,从 $\text{C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$

几乎观察不到产物,从而指示全氟烷基醚相比全氟烷基乙烯的显著更高的反应性。

[0073] 关于方案I中式V的产物, Si-H官能氟代烷基有机硅可用作交联剂,诸如以在随后的硅氢加成反应中热交联有机硅或氟化有机硅,该氟化有机硅具有多个烯键式不饱和键。在一些实施例中,氟代烷基有机硅随后可通过乙烯基取代的有机硅进行交联:即,具有多个乙烯基基团的有机硅。

[0074] 非氟化有机聚硅氧烷聚合物(乙烯基有机硅)包含至少两个烯键式不饱和有机基团的平均值。在一些实施例中,非氟化有机聚硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量不大于60000克/当量,例如不大于20000,或甚至不大于10000克/当量。在一些实施例中,非氟化有机聚硅氧烷聚合物的乙烯基当量重量为2000至5000克/当量,例如2000至4000克/当量,或甚至2500至3500克/当量。

[0075] 示例性非氟化有机聚硅氧烷聚合物包括含有三有机甲硅烷氧基端基封闭的聚二有机硅氧烷聚合物的那些。在一些实施例中,非氟化有机聚硅氧烷聚合物包含 $R_2SiO_{2/2}$ 单元(即“D”单元)和 $R_3SiO_{1/2}$ 单元(即“M”单元),其中每个R基团独立地表示饱和或烯键式不饱和、取代或未取代的烃基,前提条件是至少两个R基包含末端烯不饱和基团。

[0076] 烯键式不饱和自由基独立地选自:乙烯基自由基和更高烯基自由基(由式 $-R'-CH=CH$ 表示,其中 R' 表示 $-(CH_2)_w-$;并且 w 具有1-48的值)。

[0077] 在一些实施例中,痕量的非线性硅氧烷单元,即 $SiO_{4/2}$ 单元(即“Q”单元)和 $RSiO_{3/2}$ 单元(即“T”单元);其中R如上文所述。在一些实施例中,也可以存在痕量的其他硅键合自由基,例如羟基和烷氧基。

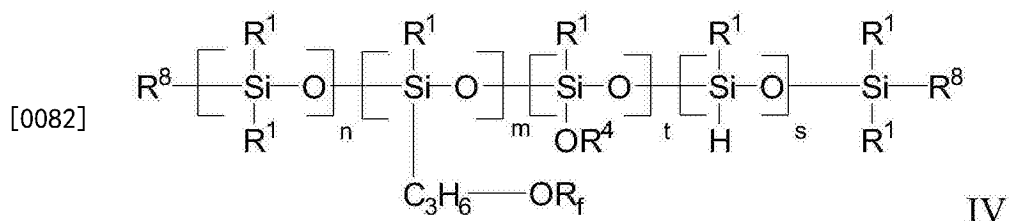
[0078] 包含平均至少两个烯键式不饱和有机基团的示例性非氟化有机聚硅氧烷聚合物包括具有下式的那些: $M^{vi}D_xM^{vi}$,其中M表示M单元,D表示D单元,上标“vi”指示乙烯基官能团的存在,并且 x 为聚合度。市售 $M^{vi}D_xM^{vi}$ 非氟化有机聚硅氧烷聚合物包括以商品名DMS-V得自盖勒斯特公司(Gelest Inc.)的那些(例如DMS-V03、DMS-V05、DMS-V21、DMS-V22、DMS-V25、DMS-V35和DMS-V41)。

[0079] 具有多个乙烯基基团的可用有机硅的示例包括具有式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_nSiMe_2CH=CH_2$ (CAS 68083-19-2)的乙烯基封端的聚二甲基硅氧烷;具有式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_n(SiPh_2O)_mSiMe_2CH=CH_2$ (CAS:68951-96-2)的乙烯基封端的二甲基硅氧烷-二苯基硅氧烷共聚物;具有式 $H_2C=CHSiMePhO(SiMePhO)_nSiMePhCH=CH_2$ (CAS:225927-21-9)的乙烯基封端的聚苯基甲基硅氧烷;乙烯基苯基甲基封端的乙烯基苯基硅氧烷-甲基苯基硅氧烷共聚物 (CAS:8027-82-1);具有式 $H_2C=CHSiMePhO(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2CF_3)O)_mSiMePhCH=CH_2$ (CAS:68951-98-4)的乙烯封端的三氟丙基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物; $H_2C=CHSiMe_2O-(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2CF_3)O)_mSiMe_2CH=CH_2$, $H_2C=CHSiMe_2O-(SiMe_2O)_n(SiMe(CH_2CH_2C_4F_9)O)_mSiMe_2CH=CH_2$, 具有式 $H_2C=CHSiMe_2O(SiMe_2O)_n(SiEt_2O)_mSiMe_2CH=CH_2$ 的乙烯基封端的二甲基硅氧烷-二乙基硅氧烷共聚物;三甲基硅氧基封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物 $Me_3SiO(SiMe_2O)_n(SiMe(CH=CH_2)O)_mSiMe_3$ (CAS:67762-94-1);具有式 $H_2C=CH(SiMe_2O)_n(SiMeCH=CH_2O)_mSiMe_2CH=CH_2$ (CAS:68063-18-1)的乙烯基封端的乙烯基甲基硅氧烷-二甲基硅氧烷共聚物;具有式 $Me_3SiO(SiMe(CH=CH_2)O)_nSiMe_3$ 的乙烯基甲基硅氧烷均聚物(环状的和直链的);和具有式 $MeSi[O(SiMe_2O)_mSiMe_2CH=CH_2]_3$ 的乙烯基T结构聚合物;所有这些可从供应商商购获得,诸如,例如宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特

公司 (Gelest, Inc., Morrisville, Pa.) 或密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corp., Midland, Mich)。具有多个乙烯基基团的额外可用有机硅包括乙烯基封端的氟代有机硅, 其可以商品名“SYL-OFF Q2-7785”和“SYL-OFF Q2-7786”从道康宁公司商购获得。

[0080] 在一些实施例中, 方案I的式V中的Si-H基团可通过烯烃的后续硅氢加成被转化成烷基基团, 该烯烃由式 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{R}^4$ 表示, 其中在硅氢加成催化剂的存在下, R^4 为H或 C_1-C_{50} 烷基。

[0081] 再次参照方案I的式V的有机硅, Si-H基团可被转化成醇化物基团 ($\text{Si-H} \rightarrow \text{Si-OR}^4$) 并且烷氧基官能氟代烷基有机硅随后可通过硅氧烷形成进行交联。一般来讲, 氢化物与由式 R^4-OH 表示的醇反应以将全部或部分的Si-H基团转化成Si-OR⁴基团, 其中 R^4 为 C_1-C_{50} 烷基。因此, 本发明提供了由下式表示的可交联氟代烷基有机硅:



[0083] 其中

[0084] n为0至2000;

[0085] m可为0, 优选至少1;

[0086] s可为0;

[0087] t可为0, 优选至少1;

[0088] R^8 为H、烷基或芳基、 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{OR}_f$ 或 OR^4 , 其中 R^4 为 C_1-C_{50} 烷基;

[0089] 条件是有机硅包含至少一个, 优选至少两个Si-OR⁴基团并且有机硅包含至少一个 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{OR}_f$ 基团。在式IV中, 带有下标t的单元可为至少1, 优选至少2, 和/或 R^8 可为 $-\text{OR}^4$ 。另外, 如果Si-H基团的一部分被转化成烷氧基硅烷基团 (Si-OR⁴), 那么s可为至少1, 和/或 R^8 的一部分可为H。另外, 带有下标m的单元可为至少1, 和/或 R^8 基团的一部分可为 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{OR}_f$ 。在一些实施例中, R^4 为较低链烷基 (C_1-C_{16} , 优选 C_1-C_4)。在其他实施例中, R^4 为长链烷基 ($\text{C}_{18}-\text{C}_{50}$)。

[0090] 随后, 这些醇化物基团 (Si-OR⁴) 可通过水分进行水解, 然后通过由光辐射所引发的得自光酸发生剂 (PAG) 或由加热所引发的热酸发生剂的酸所催化的脱水反应进行交联, 以形成硅氧烷Si-O-Si交联聚合物。酸发生剂优选地不含胺或铵化合物。醇化物取代的有机硅在PAG的存在下通过光辐射的交联描述于US 6129980或W0 9840439 (Liu等人) (以引用方式并入本文) 中。

[0091] 根据提交于2012年12月19日并以引用方式并入本文的U.S.S.N 61/739277 (Rathore等人) 的方法, 通过使含水聚硅氧烷与醇反应, 在Pd (0) 和Pt (0) 中的至少一种的存在下, 将有机硅中的全部或部分的Si-H基团转化成醇化物基团。

[0092] 广泛种类的酸生成材料可用于本发明的实践中来催化水分固化反应, 包括诸如铈和碘𨭱盐的𨭱盐。使酸生成材料活化释出酸, 该酸通过Si-O-Si交联的形成而引发和加速水分固化组合物的交联。通过以例如紫外线、可见光、电子束或微波辐射而辐射组合物, 可实现活化。虽然加热可用于使酸生成材料活化, 但是本发明的组合物有利地不需要这点, 并

从而可避免对热敏基材的不期望损坏。

[0093] 尽管上述的酸生成材料由于其提供可控固化性是优选的,但已发现的是,冷凝催化剂(诸如强有机酸、弱路易斯酸、弱有机碱和金属螯合剂)也可用于新型有机硅压敏粘合剂的制备。另一类优选的冷凝催化剂是具有小于约3的pKa值的强有机酸和其酸酐和铵盐,在美国专利5,286,815中有所描述。可用强有机酸和衍生物的示例包括三氯乙酸、氰乙酸、丙二酸、硝乙酸、二氯乙酸、二氟乙酸、三氯乙酸酐、二氯乙酸酐、二氟乙酸酐、三乙基三氯乙酸铵、三甲基三氯乙酸铵,以及它们的混合物。

[0094] 基于100重量份的烷氧基官能有机硅,以约0.5至约20重量份的量使用冷凝催化剂或酸生成材料。

[0095] 式IV的氟代有机硅包含可双固化的Si-OR⁴和Si-H官能团两者,其可用乙烯基有机硅经由Si-H进行可控地固化,然后从Si-OR⁴进行可控地水分或光酸固化,反之亦然。

[0096] 可将式I的氟代有机硅剥离材料与一种或多种另外的低表面能材料(例如含氟聚合物或有机硅)共混,同时保持氟代有机硅材料的所需低剥离特性,即使在该另外的低表面能材料本身并非剥离材料时。此外,在一些实施例中,对于本发明的共混剥离材料而言,可使用高共混比而不在移除之后不利地影响粘合剂的再粘附力。

[0097] 可与式I的氟代有机硅剥离聚合物共混的示例性低表面能材料包括另外的氟代有机硅聚合物,包括本文所述的那些,以及非氟化有机硅和含氟聚合物。

[0098] 含氟聚合物可由广泛种类的氟化乙烯和非氟化单体制备。如本文所用,术语“氟化”包括全氟化和部分氟化材料两者。

[0099] 一般来讲,可使用任何已知的氟代有机硅剥离聚合物。术语“氟代有机硅”意指在侧基含有至少一些氟原子的有机硅材料(即,氟代烷基)。示例性的氟代有机硅剥离涂层包括剥离涂料组合物,该组合物衍生自具有含氟有机基团和烯基基团的有机聚硅氧烷、有机氢硅氧烷交联剂和含铂催化剂。其他氟代有机硅剥离涂层可衍生自(例如)具有含氟有机基团和结合硅的氢基团的有机聚硅氧烷、烯基官能有机聚硅氧烷和含铂催化剂。

[0100] 多个可用市售氟代有机硅聚合物可以SYL-OFF和SYL-OFF ADVANTAGE系列商品名(包括例如SYL-OFF FOPS-7785和SYL-OFF FOPS-7786)得自密歇根州米德兰的道康宁公司(Dow Corning Corp. (Midland, Mich))。这些氟代有机硅聚合物在与合适的交联剂组合时尤其可用于形成剥离涂料组合物。一种可用的交联剂可以SYL-OFF Q2-7560商品名得自道康宁公司。在美国专利5,082,706 (Tangney) 和5,578,381 (Hamada等人) 中公开了其他可用的交联剂。其他氟代有机硅聚合物可从纽约阿尔巴尼的通用电气公司(General Electric Co. (Albany, New York))、德国瓦克化学公司(Wacker Chemie (Germany))、威斯康星州梅纳沙的Akrosil公司(Akrosil (Menasha, Wis.)) 和伊利诺伊州威洛布鲁克的耐恒公司(Loparex (Willowbrook, Illinois)) 商购获得。其他氟代有机硅聚合物购自迈图公司(Momentive) (FSR2000) 和思立科公司(Siliconature) (Scotchpak 9741和M117)。

[0101] 一类含氟聚合物是基于氟化的烯烃单体,如四氟乙烯(TFE)、六氟丙烯(HFP)、氟化乙烯(VF) 和偏二氟乙烯(VDF)。在一些实施例中,氟化烯烷基含氟聚合物可为氟化烯烃单体的均聚物或共聚物。在一些实施例中,氟化烯烷基含氟聚合物可以是一种或多种氟化烯烃单体和一种或多种其他单体的共聚物,该其他单体包括(例如) 非氟化的烯烃如乙烯、氯化烯烃如三氟氯乙烯,和氟化的乙烯基醚如三氟甲基乙烯基醚。

[0102] 在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物可为无定形含氟聚合物。如文中所用,无定形含氟聚合物是基本上不显示例如由差示扫描量热法(DSC)测定的结晶度或不具有明显熔点的材料。在一些实施例中,无定形含氟聚合物是弹性体。在一些实施例中,弹性体含氟聚合物可包括(例如)衍生自VDF、HFP和任选的TFE单体的共聚单元。此类的示例可以商品名Dyneon™含氟弹性体(Dyneon™Fluoroelastomer)FC 2145和FT 2430从3M公司商购获得。另外的无定形含氟聚合物包括(例如)可从3M公司以商品名Ke1-F™3700商购获得的VDF-三氟氯乙烯共聚物。

[0103] 在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物可为确实表现出晶体熔点的均聚物和共聚物。示例性结晶含氟聚合物包括基于氟化单体如TFE或VDF的那些(如可从3M公司以Dyneon™PVDF商购获得的聚偏二氟乙烯(PVDF))或者TFE的热塑性共聚物(如基于TFE-HFP-VDF的结晶微结构的那些,例如可从3M以商品名Dyneon™Fluoroplastic THV™220商购的那些)。

[0104] 在一些实施例中,氟化烯烷基聚合物可包括具有极低摩尔水平的HFP的含PVDF的氟塑料材料,例如可得自明尼苏达州圣保罗的达尼昂有限责任公司(Dyneon LLC(St. Paul, Minnesota))的以商品名Dyneon™PVDF 6010或3100销售的那些和可得自埃尔夫阿托化学北美公司(Elf Atochem North America Inc)的以商品名Kynar™740, 2800, 9301销售的那些。

[0105] 可用于本发明的一些实施例中的单独一类的含氟聚合物为含氟丙烯酸酯聚合物,其基于具有氟代烷基侧基的(甲基)丙烯酸酯(即,丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯)。衍生自含氟丙烯酸酯单体和多(甲基)丙烯酸酯如聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)或1,6-己二醇二丙烯酸酯(HDDA)的含氟丙烯酸酯聚合物将形成非线性(例如,支链的和/或交联的)含氟聚合物。衍生自含氟丙烯酸酯单体和单(甲基)丙烯酸酯如C₁-C₅₀丙烯酸酯(例如,C₄-C₂₀丙烯酸酯如丙烯酸丁酯、丙烯酸异辛酯、丙烯酸-2-乙基己酯和丙烯酸十八烷基酯)的含氟丙烯酸酯聚合物形成直链含氟聚合物。

[0106] 如US7199197(Caldwell等人)和US7297210(Qui等人)中所述,可聚合此类含氟丙烯酸酯单体以产生氟化丙烯酸类聚合物。也可使含氟丙烯酸酯单体与一种或多种共聚单体(如单(甲基)丙烯酸酯单体)共聚,以产生根据本发明的一些实施例的直链含氟聚合物。在一些实施例中,共聚单体可为烷基单(甲基)丙烯酸酯。在一些实施例中,烷基单(甲基)丙烯酸酯为C₁-C₅₀,例如C₄至C₂₀烷基单(甲基)丙烯酸酯。可用烷基单(甲基)丙烯酸酯的代表性示例包括(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯和(甲基)丙烯酸2-乙基己酯。

[0107] 氟代烷基有机硅剥离聚合物与含氟聚合物(例如,直链含氟丙烯酸酯聚合物或含氟烯烷基聚合物)的比率可宽泛地变化。在一些实施例中,式I的氟代烷基有机硅剥离聚合物与直链含氟聚合物的重量比不大于10:1、不大于5:1,或甚至不大于3:1。在一些实施例中,可期望的是,使较昂贵的式I的氟代烷基有机硅剥离聚合物的量最小化,同时保持所需的剥离性和再粘附力。在一些实施例中,式I的氟代烷基有机硅剥离聚合物与直链的含氟聚合物的重量比不大于1:1、不大于1:5、不大于1:10,或甚至不大于1:20。例如,在一些实施例中,式I的氟代烷基有机硅剥离聚合物与直链的含氟聚合物的重量比在10:1和1:20之间,例如,在3:1和1:20之间,包括端值在内;在2:1和1:10之间,包括端值在内(例如在1:1和1:10之间,包括端值在内),或甚至在2:1和1:3之间。

[0108] 在其它实施例中,式I的氟代烷基有机硅可与非氟化有机硅聚合物(包括乙烯基取代的有机硅聚合物(上文所述)、氢(Si-H)取代的有机硅聚合物,和非官能有机硅聚合物)共混。如先前对乙烯基取代的有机硅聚合物所述,氢取代和非官能硅氧烷聚合物可包括M、D、T和Q单元。乙烯基取代的和氢取代的(Si-H)有机硅聚合物在US 7279210 (Qiu等人)中有所描述,该专利以引用方式并入本文。

[0109] 涂层

[0110] 本发明还提供了在合适的溶剂中包括式I的氟代有机硅的涂料组合物。在一些实施例中,本发明提供可交联涂料组合物,该涂料组合物在稳定的溶剂中包含式I的氟代有机硅和交联剂。在其它实施例中,包含可水解Si-OR⁴基团的式IV的氟代烷基有机硅通过硅氧烷键的形成而自交联。

[0111] 术语“可涂布”或“可涂布组合物”意指组合物在溶剂或水中是可溶的或可分散的,并且基本上不含凝胶,以及其可使用标准涂覆方法施加于基材,并且其在加热或固化时形成膜。本发明的可涂布组合物可用于向广泛种类的基材赋予剥离特性。

[0112] 在涂覆基材之前,该可涂布组合物优选地在液体(例如,水和/或有机溶剂)中稀释或分散。优选地,基于涂料组合物的重量计,该涂料组合物包含约5%至约15%的固体(更优选地,约2%至约10%)。

[0113] 可涂布组合物可施加至纤维基材(例如机织材料、针织物,和非织造织物、纺织物、地毯、皮革或纸材)以赋予拒水性和拒油性。可通过标准方法,诸如例如喷涂、轧染、浸渍、辊涂、刷涂或竭染将可涂布组合物施加至基材(或具有基底的制品)。

[0114] 然后组合物可进行干燥以除去任何残余的水或溶剂。优选地,将涂布组合物加热至100℃和175℃之间的温度。该可涂布组合物可用作剥离涂层,并且可施加至要求对粘合剂具有剥离特性的表面。出乎意料地,本发明的干燥可涂布组合物示出显著耐溶剂性。可涂布组合物因此可用作溶剂浇铸粘合剂的剥离涂层。

[0115] 适用于剥离涂层的基材包括例如纸材、金属薄片、箔、非织造织物、聚烯烃涂布纸和热塑性树脂膜,诸如聚酯、聚酰胺、聚烯烃、聚碳酸酯和聚氯乙烯。剥离涂料组合物可通过常规涂覆技术施加至合适基材,诸如例如缠线棒、直接照相凹版印刷、照相凹版、逆转辊、气刀涂布和拖刀涂布。所得的剥离涂料组合物可提供对广泛种类的压敏胶粘剂的有效剥离性,诸如例如基于天然橡胶的粘合剂、有机硅基粘合剂、丙烯酸粘合剂以及其他合成的成膜弹性粘合剂。

[0116] 实例

[0117] 本发明的目的和优点进一步通过下面的实例进行说明,但是在这些实例中引用的特定材料及其量以及其它条件和细节不应被解释为不当地限制本发明。这些实例仅用于示例性目的,并且无意于限制所附权利要求书的范围。

[0118] 材料

[0119] 除非另外指明,否则实例以及本说明书其余部分中的所有份数、百分数、比例等按重量计。除非另外指明,否则所有化学品购自或可得自诸如美国密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学公司(Sigma-Aldrich Chemical Company, St. Louis, MO)的化学品供应商。

[0120]

名称	材料说明和供应商
$C_4F_9-CH=CH_2$	以商品名“ZONYL PFBE FLUOROTELOMER INTERMEDIATE”购自特拉华州威尔明顿的杜邦公司 (E.I. du Pont de Nemours, Wilmington, DE)。
C_4F_9-I	得自密苏里州圣路易斯的西格玛奥德里奇化学品公司 (Sigma Aldrich Chemical Company (St. Louis, MO))。
Pt-Cat	(Karstedt 催化剂) 是双 (1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷) 铂 (0) (二甲苯中 2 重量%的铂), 购自宾夕法尼亚州莫里斯维尔的盖勒斯特公司 (Gelest Inc., Morrisville, PA), 并且在使用之前保存在暗处。
SYL-OFF 7048	具有 60 的 H-Si 当量重量的 100 重量%的固体硅烷交联剂 (所述交联剂包含甲基氢环硅氧烷, 粘度 30 厘沲), 以商品名“Syl-Off™”

[0121]

	7048”购自密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corp., Midland, MI)。
SYL-OFF 7678	100 重量%的固体硅烷交联剂 (所述交联剂包含二甲基甲基氢环硅氧烷, 粘度 30 厘沲), 以商品名“Syl-Off™ 7678”购自密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corp., Midland, MI)。
Q2-7560	100 重量%的交联剂, 以商品名“Syl-Off™ 7560”购自密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corp., Midland, MI)。
Q2-7785	80 重量%的分散于庚烷中的含氟官能有机硅聚合物的溶液, 以商品名“Syl-Off™ Q2-7785”购自密歇根州米德兰的道康宁公司 (Dow Corning Corp., Midland, MI)。
3M 胶带 610	高性能透明的赛璐玢膜带, 特征在于高粘着力有机硅粘合剂, 可以商品名“Scotch® Cellophane Film Tape 610”购自明尼苏达州圣保罗的 3M 公司 (3M Company, St. Paul, MN)。

[0122] $C_4F_9-CH_2CH=CH_2$ 从 C_4F_9-I 制备, 如 Ameduri, B.; Boutevin, B.; Nouiri, M.; Talbi, M. 的《氟化学杂志》(J. Fluorine Chem) 1995, 74, 191-197 所讨论。

[0123] 使用 Anrong Li 等人的《有机化学杂志》(J. Org. Chem.) 1999, 64, 5993 所描述的从 $ICF_2CF_2C(O)F$ 和 $BrCH_2CH=CH_2$ 制备 $ICF_2CF_2CF_2OCH_2CH=CH_2$ 的工序, 由 $C_3F_7C(O)F$ 、KF 和 $CH_2=CHCH_2Br$ 制备 $C_4F_9-O-CH_2CH=CH_2$ 。 C_4F_9 -基团为 $n-C_4F_9$ -和 $i-C_4F_9$ -以 57/43 的摩尔比的混合物。 $CF_3CF_2CF_2CF_2O-CH_2CH=CH_2$ 的 ^{19}F NMR 化学位移: -82.6 (txt, $J=9.6$ Hz, 2.0 Hz, $3F$), -86.8 (m, $2F$, CF_2O), -127.2 (m, $2F$), -127.5 (m, $2F$) ppm; $(CF_3)_2CFCF_2O-CH_2CH=CH_2$: -74.7 (txd, $J_t=12.64$ Hz, $J_d=5.75$ Hz, $6F$), -80.6 (m, $2F$, CF_2O), -188.2 (m, $1F$) ppm。

[0124] 由于一系列的 $R_fC(O)F$ 可以通过 ECF 工艺制备, 这个反应提供了一种用于以各种不同 R_f 基团制备 $R_f-OCH_2CH=CH_2$ 的廉价工艺。

[0125] 测试方法

[0126] 可提取有机硅%测试的方法

[0127] 涂层固化之后, 立即在下文所描述的实例和比较例样品的固化薄膜制剂上测量未反应的有机硅可提取物以确定有机硅交联的程度。可提取有机硅百分比 (即未反应的有机硅可提取物) 是剥离衬件上的有机硅固化程度的量度, 通过以下方法测量: 通过使用 EDXRF

分光光度计(可以商品名OXFORD LAB X3000购自伊利诺斯州埃尔克格罗夫村牛津仪器公司(Oxford Instruments, Elk Grove Village, IL))比较涂布的和未涂布的基底的圆形样品(直径大约3.69cm),确定有机硅涂层的重量。然后将涂布基底样品浸入甲基异丁基酮(MIBK)中并摇晃5分钟,取出,并使其干燥。重新测量有机硅涂层的重量。使用下式将有机硅可提取物用MIBK提取前后的有机硅涂层重量之间的重量差值表征为百分比:

[0128] 可提取有机硅百分比 = $(a-b)/a \times 100\%$

[0129] 其中a=初始涂层重量(在用MIBK提取前);并且

[0130] b=最终涂层重量(用MIBK提取之后)。

[0131] 剥离测试方法

[0132] 剥离测试:

[0133] 使用Imass SP2000剥离测试仪(马萨诸塞州阿科德的艾玛氏有限公司(IMASS Inc., Accord, MA))进行所有剥离测试。在21℃和50%RH下进行测试。用2kg橡胶辊将一片2.54厘米宽的3M胶带610层合至样品涂层上,然后以180°角和2.29米/分钟的速度剥离5秒。通常,进行3次测量且记录平均值。

[0134] 在不锈钢上再粘附力测试

[0135] 用2kg橡胶辊将在剥离测试中所剥离的3M胶带610层合至钢板上。Imass SP2000剥离测试仪用于以180°角和30厘米/分钟的速率剥离胶带10秒。通常,进行3次测量且记录平均值。

[0136] 测定接触角的方法

[0137] 在水和十六烷(HD)接触角测量之前,通过手搅拌将下文所描述的实例和涂布实例中的涂布膜在异丙醇(IPA)浴中漂洗1分钟。使用VCA-2500XE视频接触角分析仪(得自马萨诸塞州比尔里卡的AST产品公司(AST Products, Billerica, MA))进行测量。所记录的值为至少3滴的平均值;每滴测量两次。对于静态测量而言,液滴体积为5μL,而对于前进和后退接触角的测量而言,液滴体积为1-3μL。对于HD,仅报告前进接触角和后退接触角,因为发现静态接触角和前进接触角的值几乎相等。

[0138] 实例1 (EX1)

[0139] 制备-[SiMe(C₃H₆OC₄F₉)-O]_n-[SiMeH-O]_m-, n/m=17/83



[0141] 在N₂条件下,将Pt-Cat (40ppm)和C₄F₉OCH₂CH=CH₂ (4g, MW=276, 14.5mmol)在100毫升的圆底烧瓶中混合在一起,随后在室温下通过滴液漏斗逐滴添加SYL-OFF 7048 (5g, EW~60, 83.3meq的H-Si)。添加的SYL-OFF 7048在搅拌20-60秒后导致释放热量。混合物在室温下继续搅拌额外的30分钟,随后用傅立叶红外变换分析混合物,其中Si-H信号在~2160cm⁻¹下减小,和用¹H核磁共振分析混合物,其中Si-H信号在~4.5ppm下减小并且CH₂=CH-信号消失。从¹⁹F NMR分析来看,观察到非常有限的C₄F₉-O-信号变化,包括n-C₄F₉-和i-C₄F₉- (n-/i-C₄F₉OCH₂CH=CH₂和n-/i-C₄F₉OCH₂CH₂CH₂-有机硅)的比率。为分离产物,低沸点的残留物在完全真空下被剥除。分离收率为99%,并且基于¹H NMR中Si-H和O-CH₂的比率,n:m的比率为17:

83.¹H-NMR的化学位移:4.57 (-SiH);3.81 (宽,-OCH₂);1.59 (b),1.24 (b),0.82 (宽),0.45 (宽);0.01 (宽,-SiCH₃) ppm,从而指示带有-CH₂CH₂CH₂OC₄F₉和-CH (CH₃) CH₂OC₄F₉侧基的两个硅氢加成异构体。

[0142] 实例2 (EX2)

[0143] 制备-[SiMe (C₃H₆OC₄F₉) -O]_n-[SiMeH-O]_m-,n/m=30/70

[0144] 实例2以与实例1相同的方式制备,不同的是使用九氟丁烯烯丙基醚(7.5g,MW=276,27.17mmol)。收率为99%,并且n:m的比率为30:70。¹H-NMR的化学位移:4.57 (-SiH);3.81 (宽,-OCH₂);1.59 (b),1.24 (b),0.82 (宽),0.45 (宽);0.01 (宽,-SiCH₃) ppm。

[0145] 实例3 (EX3)

[0146] 制备-[SiMe (C₃H₆OC₄F₉) -O]_n-[SiMeH-O]_m-,n/m=50/50

[0147] 实例3以与实例1相同的方式制备,不同的是使用九氟丁烯烯丙基醚(12g,MW=276,43.47mmol)。收率为99%,并且n:m的比率是50:50。¹H-NMR的化学位移:4.57 (-SiH);3.81 (宽,-OCH₂);1.59 (b),1.24 (b),0.82 (宽),0.45 (宽);0.01 (宽,-SiCH₃) ppm。

[0148] 实例4 (EX4)

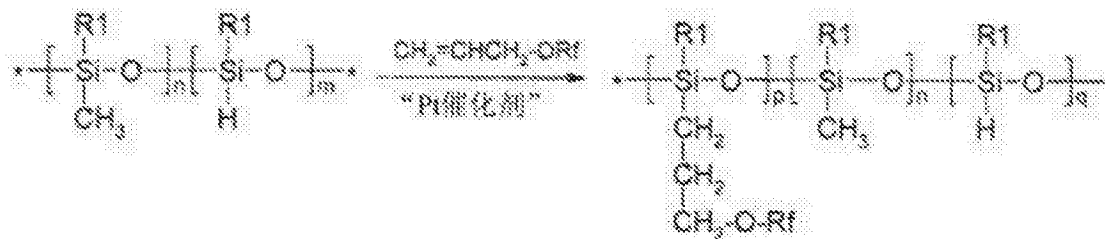
[0149] 制备-[SiMe (C₃H₆OC₄F₉) -O]_n-[SiMeH-O]_m-,n/m=100/0

[0150] 实例4以与实例1相同的方式制备,不同的是使用九氟丁烯烯丙基醚(23.5g,MW=276,85.14mmol)。收率为99%,并且n:m的比率为100:0。¹H-NMR的化学位移:3.81 (宽,-OCH₂);1.59 (b),1.24 (b),0.82 (宽),0.45 (宽);0.01 (宽,-SiCH₃) ppm。

[0151] 实例5 (EX5)

[0152] 制备-[SiMe (C₃H₆OC₄F₉) -O]_p-[SiMeH-O]_q-[SiMe₂-O]_n-,p/q/n=15/50/35

[0153]



[0154] 在N₂条件下,将Pt-Cat (40ppm) 和九氟丁烯烯丙基醚(3g,MW=276,10.87mmol) 在100毫升的圆底烧瓶中混合一起,随后之后在室温下通过滴液漏斗逐滴添加SYL-OFF 7678 (5g)。添加的SYL-OFF 7048在搅拌20-60秒后导致释放热量。将混合物继续搅拌额外的30分钟,随后用傅立叶红外变换分析混合物,其中Si-H信号在~2160cm⁻¹下减小,并且用¹H核磁共振分析混合物,其中Si-H信号在~4.5下减小。为分离产物,低沸点的残留在完全真空下被剥除。收率为99%,并且p/q/n的比率为15:50:35。¹H-NMR的化学位移:4.57 (-SiH);3.81 (宽,-OCH₂);1.59 (b),1.24 (b),0.82 (宽),0.45 (宽);0.01 (宽,-SiCH₃) ppm。

[0155] 实例6 (EX6)

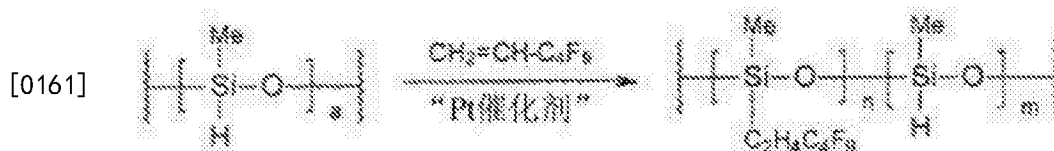
[0156] 制备-[SiMe (C₃H₆OC₄F₉) -O]_n-[SiMe (OEt)-O]_m-,n/m=30/70



[0158] 在室温和在氮气下,将实例2的产物(2.5克)与过量的无水乙醇(2.5克)在50毫升的圆底烧瓶中混合,随后添加5重量%的Pd/木炭(0.004克)。将Pd添加在木炭上导致指示乙氧基基团的取代的氢气迅速释放。在室温下搅拌4-5个小时后,完整反应通过傅立叶红外变换仪(FT-IR)证实,其中Si-H信号在 $\sim 2160\text{cm}^{-1}$ 下消失,且通过 ^1H NMR证实,其中Si-H信号在 ~ 4.5 下消失。为分离产物,Pd/木炭通过1微米玻璃过滤器进行过滤,且任何未反应乙醇残余物在完全真空下移除。 ^1H -NMR的化学位移:3.81(宽, $-\text{OCH}_2$);3.6(b, $-\text{OCH}_2$),1.59(b),1.24(b),1.20(b, CH_3);0.82(宽);0.45(宽);0.01(宽, $-\text{SiCH}_3$) ppm。

[0159] 比较例A (CE-A)

[0160] 从 $-\text{[SiMeH]-O]}_{m+n}$ -和 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ 制备 $-\text{[SiMe(C}_2\text{H}_4\text{C}_4\text{F}_9\text{)-O]}_n\text{-[SiMeH]-O]}_m\text{-}$

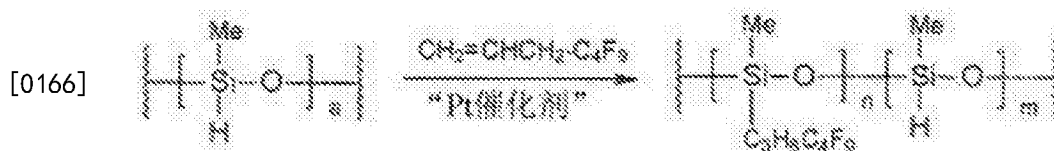


[0162] 在 N_2 条件下,将Pt-Cat (40ppm)和 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{CH}=\text{CH}_2$ (5g, MW=246, 20.3mmol)在100毫升的圆底烧瓶混合一起,然后在室温下通过滴液漏斗逐滴添加SYL-OFF 7048 (5g, H-Si的EW=60, 83.3meq)。在添加之后,将反应混合物在室温下搅拌4个小时。然后,混合物通过傅立叶红外变换仪(FT-IR)进行分析,其中Si-H信号在 $\sim 2160\text{cm}^{-1}$ 下几乎观察不到减少,并且通过 ^1H NMR分析,其中在 ~ 4.5 观察到不显著Si-H信号减少下减少。产率<5%。

[0163] 在80ppm以更多Pt-Cat重复上述反应导致SYL-OFF7048的凝胶作用。

[0164] 比较例B (CE-B)

[0165] 从 $-\text{[SiMeH]-O]}_{m+n}$ -和 $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 制备 $-\text{[SiMe(C}_3\text{H}_6\text{C}_4\text{F}_9\text{)-O]}_n\text{-[SiMeH]-O]}_m\text{-}$



[0167] 在 N_2 条件下,将Pt-Cat (40ppm)和九氟庚烯-1 (5g, MW=260, 19.23mmol)在100毫升的圆底烧瓶中混合一起,随后在室温下通过滴液漏斗逐滴添加SYL-OFF 7048 (5g, H-Si的EW=60, 83.3meq)。在加成之后,混合物继续在室温下搅拌3-4个小时,然后通过傅立叶红外变换仪(FT-IR)和 ^1H NMR进行分析,Si-H信号在 $\sim 2160\text{cm}^{-1}$ (FT-IR)和 $\sim 4.5\text{ppm}$ (H-NMR)处未观察到显著变化。产率少于5%。

[0168] 实例7 (EX7) 和比较例C (CE-C) :

[0169] 对于实例7,将10克的SYL-OFF Q2-7785用20克的庚烷/乙酸乙酯按照80/20重量比的混合溶剂进行稀释,然后添加0.80克的实例2中所制备的聚合物。将所得的制剂彻底混合并且用7号迈耶棒(对应于 $1.7\text{g}/\text{m}^2$ 的涂层重量)涂布于2密耳(0.058毫米(mm))厚的聚酯对苯二甲酸(PET)膜上(以商品名“Hostaphan™3SAB”购自南卡来罗纳州格里尔三菱聚合物薄膜公司(Mitsubishi Polyester Film, Greer, SC),其具有一侧,对该侧进行化学处理或

涂底漆以改善有机硅涂料的粘附力)。该涂布层在配备有溶剂排出口的烘箱中在116℃下固化60秒。

[0170] 当如上所述进行测试时,所得涂层的有机硅提取物%为8.2%。

[0171] CE-C以与实例7相同的方式制备,不同的是10克的SYL-OFF Q2-7785用20克的庚烷/乙酸乙酯(80/20的重量比)的混合溶剂进行稀释,然后添加0.6克的SYL-OFF Q2-7560。将所得制剂彻底混合,并涂布于2密耳(0.058毫米(mm))厚的聚酯对苯二甲酸(PET)膜上。当如上所述进行测试时,所得涂层的有机硅提取物%为8.0%。

[0172] 实例8-10 (EX8-EX10) 和比较例D-F (CE-D-CE-F)

[0173] 实例8-实例10以与实例7相同的方式制备,不同的是分别使用分别对应于1.3g/m²、0.86g/m²和0.65g/m²的所得涂层重量的6号、4号、3号迈耶棒。

[0174] CE-D-CE-F以与CE-C相同的方式制备,不同的是分别使用分别对应于1.3g/m²、0.86g/m²和0.65g/m²的所得涂层重量的6号、4号、3号迈耶棒。

[0175] 对于上文实例7-实例10和CE-D-CE-F所制备的样品利用上文所描述的方法测试它们的剥离力、再粘附力以及水与HD接触角。数据在下文汇总于下表1-4中。

[0176] 表1

[0177]

实例	测量	剥离力(N/dm)	再粘附力 (N/dm)	剥离类型
3M 胶带 610	1	N/A	24.64	
	2	N/A	25.16	
	3	N/A	25.26	
	平均值	N/A	25.02	
实例 7	1	0.10	24.50	平滑
	2	0.12	21.85	
	3	0.11	25.77	
	平均值	0.11	24.04	
实例 8	1	0.12	24.74	平滑
	2	0.12	23.59	
	3	0.15	24.03	
	平均值	0.13	24.12	
实例 9	1	0.16	21.61	平滑
	2	0.17	20.66	
	3	0.17	22.64	
	平均值	0.17	21.64	
实例 10	1	0.18	23.65	平滑
	2	0.19	21.43	
	3	0.22	24.18	
	平均值	0.19	24.64	

[0178] N/A意指“不适用”

[0179] 表2

[0180]

实例	测量	剥离力(N/dm)	再粘附力 (N/dm)	剥离类型
CE-D	1	0.23	22.39	平滑
	2	0.22	22.87	
	3	0.17	25.57	
	平均值	0.21	23.61	
CE-E	1	0.25	23.11	平滑
	2	0.28	23.92	
	3	0.30	23.87	
	平均值	0.27	23.64	
CE-F	1	0.18	22.99	平滑
	2	0.20	23.70	
	3	0.21	22.97	
	平均值	0.20	23.22	

[0181]

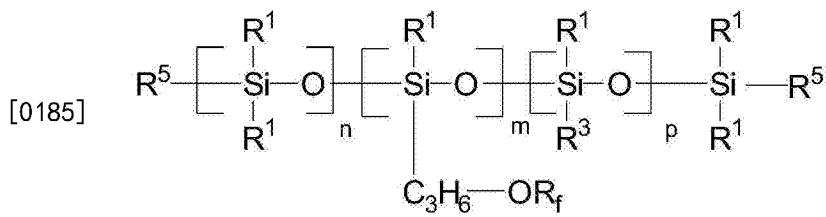
实例	测量	水接触角 (度)						HID 接触角 (度)					
		前进		后退		静态		前进		后退		静态	
		左	右	左	右	左	右	左	右	左	右	左	右
实例 7	1	113.0	113.0	96.6	96.6	110.3	110.3	44.9	44.9	31.8	31.8	40.5	40.5
	2	113.7	113.7	96.5	96.5	110.2	110.2	44.9	44.9	31.7	31.7	40.4	40.4
	3	113.0	113.0	96.0	96.0	110.8	110.8	45.0	45.0	31.4	31.4	40.3	40.3
	平均值	113.2	113.2	96.4	96.4	110.4	110.4	44.9	44.9	31.6	31.6	40.4	40.4
实例 8	1	114.8	114.8	92.5	92.5	108.5	109.6	45.9	45.9	32.7	32.7	39.6	40.1
	2	115.6	115.6	91.3	91.3	108.6	109.2	45.5	45.5	32.7	32.7	39.5	40.0
	3	114.7	114.7	91.4	91.4	109.7	109.7	45.8	45.8	31.6	31.6	39.5	39.8
	平均值	115.0	115.0	91.7	91.7	108.9	109.5	45.7	45.7	32.3	32.3	39.5	40.0
实例 9	1	117.6	115.3	91.7	91.7	108.1	108.1	47.7	47.7	30.0	30.0	42.4	42.4
	2	116.2	116.0	92.1	92.1	107.5	107.5	48.4	48.4	30.5	30.5	41.7	41.7
	3	116.4	116.1	92.5	92.5	107.1	107.1	48.7	48.7	30.1	30.1	41.9	41.9
	平均值	116.7	115.8	92.1	92.1	107.6	107.6	48.3	48.3	30.2	30.2	42.0	42.0
实例 10	1	116.9	116.9	93.6	93.6	110.4	110.4	47.4	47.4	34.8	34.8	41.9	41.9
	2	117.7	117.7	92.5	92.5	110.1	110.1	47.9	47.9	33.6	33.6	42.0	42.0
	3	117.4	117.4	93.1	93.1	110.1	110.1	47.8	47.8	32.6	32.6	42.0	42.0
	平均值	117.3	117.3	93.1	93.1	110.2	110.2	47.7	47.7	33.7	33.7	42.0	42.0

[0182]

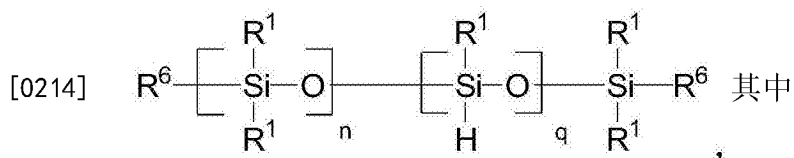
表 4

实例	测量	水接触角（度）				HD 接触角（度）			
		前进		后退		前进		后退	
		左	右	左	右	左	右	左	右
CE-D	1	117.1	117.1	96.9	96.9	114.2	114.2	33.8	33.9
	2	116.7	116.7	97.7	97.7	114.5	114.5	33.7	32.7
	3	117.4	117.4	96.9	96.9	114.8	114.8	32.8	31.9
	平均值	117.1	117.1	97.2	97.2	114.5	114.5	33.4	32.8
CE-E	1	116.4	116.0	96.3	96.3	113.0	113.0	31.2	31.2
	2	116.3	115.9	97.1	97.2	113.3	113.3	30.9	30.9
	3	116.0	115.9	96.5	96.5	113.0	113.0	31.1	31.1
	平均值	116.2	115.9	96.7	96.7	113.1	113.1	31.1	31.1
CE-F	1	115.4	115.4	95.9	95.9	111.2	111.2	34.1	34.1
	2	115.8	115.8	96.8	96.8	111.1	111.1	34.4	34.4
	3	116.0	116.0	96.1	96.1	110.7	110.7	34.4	34.4
	平均值	115.7	115.7	96.3	96.3	111.0	111.0	34.3	34.3

- [0183] 本公开提供下列实施例：
- [0184] 1. 一种氟代烷基有机硅，其由下式表示：



- [0186] 其中
- [0187] 每个 R^1 独立地为烷基或芳基；
- [0188] R_f 为全氟烷基，其由下式表示
- [0189] $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$ ，其中 q 和 r 独立地为0至4，
- [0190] X 为共价键、 $-\text{O}-$ 或 $-\text{NR}_f^1$ ，其中 R_f^1 为 C_1-C_3 全氟烷基；
- [0191] R^3 为 $-\text{H}$ 、 $-\text{OR}^4$ 或 $-(\text{CH}_2)_3-\text{R}^4$ ，其中 R^4 为 C_1-C_{50} 烷基；
- [0192] n 为0至2000；
- [0193] m 可为0；
- [0194] p 可为0，并且 $n+p$ 为至少1；
- [0195] R^5 为 H 、烷基、芳基、 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 或 R^3 ；
- [0196] 其中所述氟代烷基有机硅具有至少一个 R_f 基团。
- [0197] 2. 根据实施例1所述的氟代烷基有机硅，其中 R_f 选自 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_3\text{F}_7$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 、 $-\text{CF}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$ 、 $\text{CF}_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 、 $(\text{CF}_3)_2\text{N}(\text{CF}_2)_2\text{CF}_2-$ 、 $-\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 和 $\text{C}_3\text{F}_7\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2-$ 。
- [0198] 3. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 n 与 m 的比率大于1。
- [0199] 4. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 n 与 m 的比率大于10。
- [0200] 5. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其具有至少200的 M_w 。
- [0201] 6. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 m 为至少2。
- [0202] 7. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 R^5 为 $-(\text{C}_3\text{H}_6)-\text{O}-\text{R}_f$ 。
- [0203] 8. 根据实施例1-6中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 p 为至少1并且 R^3 为 H 。
- [0204] 9. 根据实施例1-6中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 p 为至少1并且 R^3 为 $-\text{O}-\text{R}^4$ ，其中 R^4 为 C_1-C_4 烷基。
- [0205] 10. 根据实施例1-6中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 p 为至少1并且 R^3 为 $-(\text{C}_2\text{H}_4)-\text{R}'$ ，其中 R' 为 C_1-C_{48} 烷基。
- [0206] 11. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 n 为10至2000。
- [0207] 12. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 R_f 包含1至8个全氟化碳原子。
- [0208] 13. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 R_f 包含2至6个全氟化碳原子。
- [0209] 14. 根据前述实施例中任一项所述的氟代烷基有机硅，其中 m 与 p 的比率为100:0至10:90。
- [0210] 15. 一种制备前述实施例中所述的氟代烷基有机硅的方法，其包括：
- [0211] 在由下式表示的全氟烷基烯丙基醚的硅氢加成催化剂的存在下的硅氢加成：
- [0212] $R_f-\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ，其中 R_f 为由式 $-\text{CF}_2-\text{C}_q\text{F}_{2q}-\text{X}-\text{C}_r\text{F}_{2r}-\text{F}$ 表示的全氟烷基，其中 q 和 r 独立地为0至4；
- [0213] 其中含水有机硅由下式表示：



[0215] 每个 R^1 独立地为烷基或芳基；

[0216] n 为0至2000；并且

[0217] q 可为0；

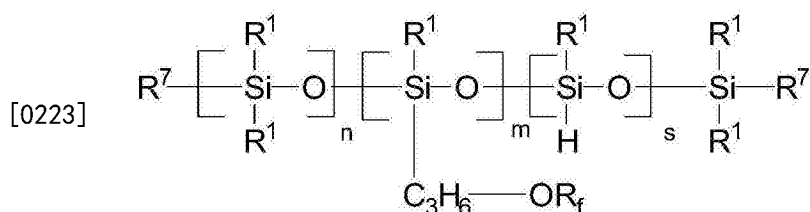
[0218] R^6 为H、烷基或芳基，

[0219] 条件是所述含水有机硅包含至少一个Si-H基团。

[0220] 16. 根据实施例15所述的方法，其中所述全氟烷基烯丙基醚通过 $R_f' C(O)F$ 与烯丙基化剂在氟离子存在下的烯丙基化进行制备，其中 R_f' 为 C_1-C_8 全氟烷基基团。

[0221] 17. 根据实施例16所述的方法，其中所述 $R_f' C(O)F$ 在无水HF中通过非氟化羧酸衍生物的电化学氟化作用进行制备。

[0222] 18. 根据实施例15所述的方法，其中所述硅氢加成产物由下式表示：



[0224] 其中

[0225] n 为0至2000；

[0226] m 可为0；

[0227] s 可为0至2000；

[0228] R^7 为H、烷基、芳基或 $-(C_3H_6)-O-R_f$

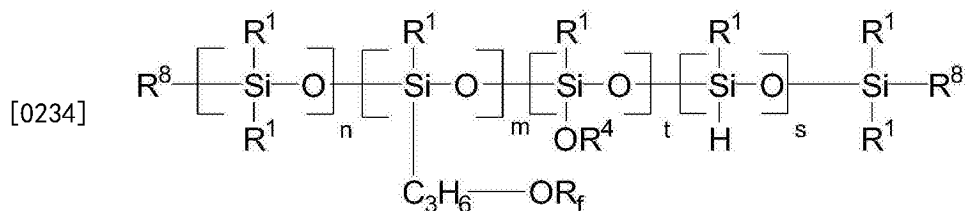
[0229] o 为1；

[0230] 条件是所述有机硅包含至少一个Si-H基团和至少一个 $-(C_3H_6)-O-R_f$

[0231] 基团。

[0232] 19. 根据实施例18所述的方法，其包括所述Si-H基团与由式 R^4-OH 表示的醇的烷氧基化的另一个步骤，其中 R^4 为 C_1-C_4 烷基。

[0233] 20. 根据权利要求19所述的产物，其由下式表示：



[0235] 其中

[0236] n 为0至2000；

[0237] m 为至少1；

[0238] s 可为0；

[0239] t可为0；

[0240] R^8 为H、烷基或芳基或 OR^4 ，其中 R^4 为H或 C_1 - C_{15} 烷基；

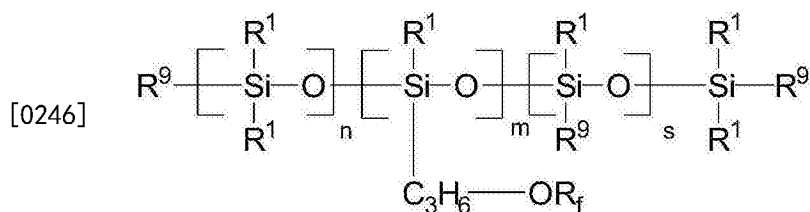
[0241] t可为0；

[0242] 条件是所述有机硅包含至少一个，优选至少两个 $Si-OR^4$ 基团和至

[0243] 少一个 $Si-H$ 基团。

[0244] 21. 根据实施例18所述的方法，其包括所述 $Si-H$ 基团与由式 $CH_2=CH-R^4$ 表示的化合物的硅氢加成的另一个步骤，其中在硅氢加成催化剂存在下 R^4 为 C_1 - C_{50} 烷基。

[0245] 22. 根据实施例21所述的方法，其提供了由下式表示的有机硅：



[0247] 其中

[0248] n为0至2000；

[0249] m为至少1；

[0250] s可为0；

[0251] R^9 为烷基、芳基或 $-(C_3H_6)-R^4$ ，其中 R^4 为 C_1 - C_{50} 烷基；

[0252] 条件是所述有机硅包含至少一个 $-(C_3H_6)-R^4$ 基团。

[0253] 23. 根据实施例18所述的方法，所述方法包括所述有机硅与乙烯基有机硅聚合物交联的另一个步骤。

[0254] 24. 一种剥离衬件，其包括背衬和位于所述背衬的至少一个主表面上的实施例1至14中任一项所述的氟代烷基有机硅的固化涂层的层。

[0255] 25. 根据实施例24所述的剥离衬件，其中所述氟代烷基有机硅的 R^5 和 R^3 中的至少一者为 $-OR^4$ ，其中 R^4 为 C_1 - C_4 烷基。

[0256] 26. 根据实施例25所述的剥离衬件，其中所述氟代烷基有机硅为湿固化的。

[0257] 27. 根据实施例24所述的剥离衬件，其中所述氟代烷基有机硅的 R^5 和 R^3 中的至少一者为H，用乙烯基有机硅进行固化。

[0258] 28. 根据实施例24所述的剥离衬件，其中所述氟代烷基有机硅的 R^5 和 R^3 中的至少一者为H，并且所述氟代烷基有机硅的 R^5 和 R^3 中的至少一者为 $-OR^4$ ，通过与乙烯基有机硅的硅氢加成进行固化，以及从 $Si-OR^4$ 进行水分或光酸固化。

[0259] 29. 根据实施例25所述的剥离衬件，其中在光酸发生剂的存在下，所述氟代烷基有机硅进行光辐射固化。

[0260] 30. 一种粘合剂制品，其包括(I)剥离衬件，所述剥离衬件包括背衬和位于所述背衬的至少一个表面上的固化剥离涂层，所述固化剥离涂层包含实施例1至14中任一项所述的氟代烷基有机硅，和(II)与所述剥离衬件的表面接触的压敏粘合剂。

[0261] 31. 根据实施例30所述的粘合剂制品，其还包括粘附至位于所述剥离衬件的相对表面上的所述粘合剂表面的第二背衬。

[0262] 32. 根据实施例30或31中任一项所述的粘合剂制品，其中所述粘合剂包括有机硅

粘合剂。

[0263] 33. 根据实施例31至32中任一项所述的粘合剂制品, 其中所述粘合剂包括丙烯酸酯粘合剂。

[0264] 34. 一种可涂布剥离溶液, 其包含实施例1至14中任一项所述的氟代有机硅和溶剂。

[0265] 35. 根据实施例34所述的可涂布剥离溶液, 其还包含非氟化有机聚硅氧烷聚合物。

[0266] 36. 根据实施例34所述的可涂布剥离溶液, 其还包含直链含氟聚合物。

[0267] 37. 根据实施例36所述的可涂布剥离溶液, 其中所述直链含氟聚合物为氟代烷基丙烯酸酯聚合物。