



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112673050 B

(45) 授权公告日 2022. 09. 27

(21) 申请号 202080004318.0

(22) 申请日 2020.06.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112673050 A

(43) 申请公布日 2021.04.16

(66) 本国优先权数据
201910616435.1 2019.07.09 CN

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.01.29

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2020/098080 2020.06.24

(87) PCT国际申请的公布数据
W02021/004286 ZH 2021.01.14

(73) 专利权人 东莞东阳光科研发有限公司

地址 523871 广东省东莞市长安镇振安中
路368号

(72) 发明人 李义涛 曾永昌 刘群方 侯琴卿
王建 卢灿江

(74) 专利代理机构 北京辰权知识产权代理有限
公司 11619

专利代理师 佟林松

(51) Int. Cl.
C08G 65/336 (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 109897176 A, 2019.06.18 (续)

审查员 安娜

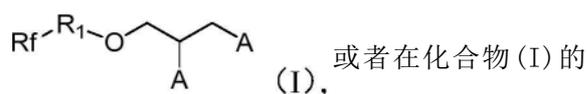
权利要求书4页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

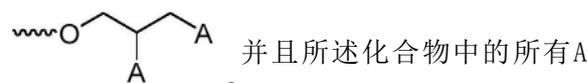
一种化合物及其制备方法、用途和组成的组
合物

(57) 摘要

一种化合物及其制备方法、用途和含有该化
合物的组合物。该化合物为

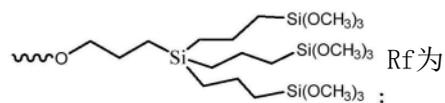


基础上做如下替换:每个A均可替换为

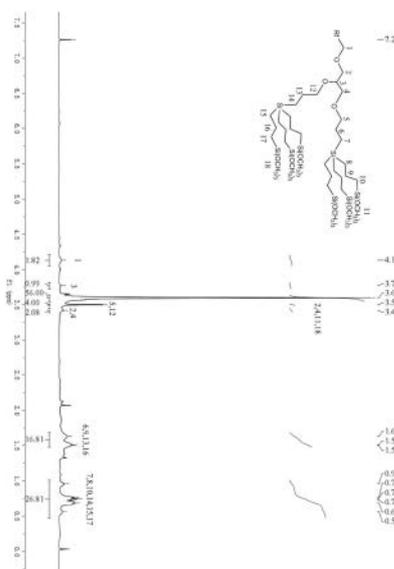


均可被替换为 $\text{---O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{A})-\text{CH}_2-\text{A}$; 该化合物含A的

个数为2~32之间的整数;A为



数;R₁为C₁-C₅亚烷基。该化合物解决了现有抗指
纹剂耐摩擦性能差和实用性差的问题。



CN 112673050 B

[接上页]

(56) 对比文件

WO 2018056410 A1, 2018.03.29

CN 106085227 A, 2016.11.09

US 2003139620 A1, 2003.07.24

CN 106065070 A, 2016.11.02

CN 107057056 A, 2017.08.18

CN 105602226 A, 2016.05.25

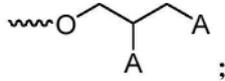
CN 109072005 A, 2018.12.21

US 2009069502 A1, 2009.03.12

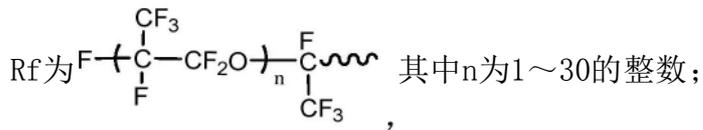
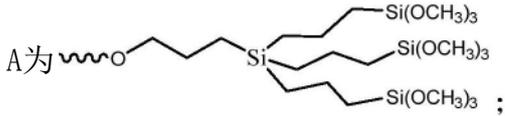
1. 一种化合物,其特征在于,其为:



每个A均可替换为 $\text{wavy-O}-\text{CH}_2-\underset{\text{A}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{A}$, 并且所述化合物中的所有A均可被替换为



所述化合物含A的个数为2~32之间的整数;

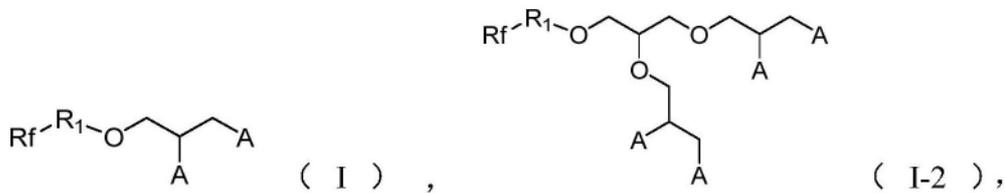


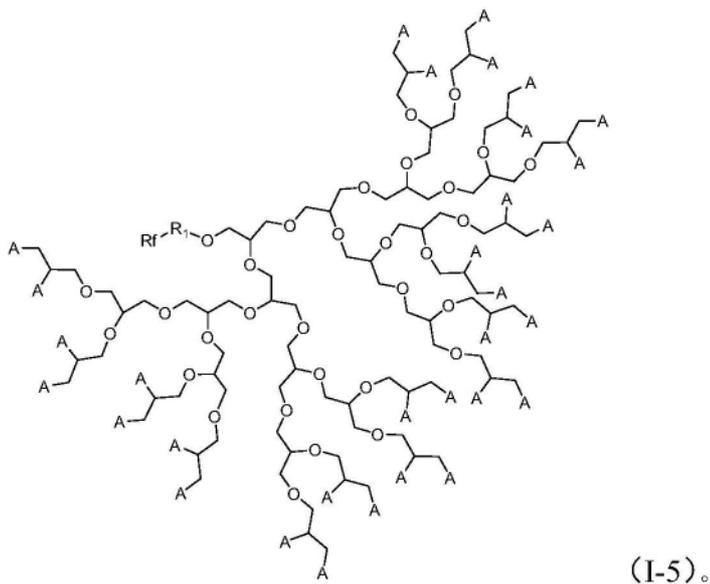
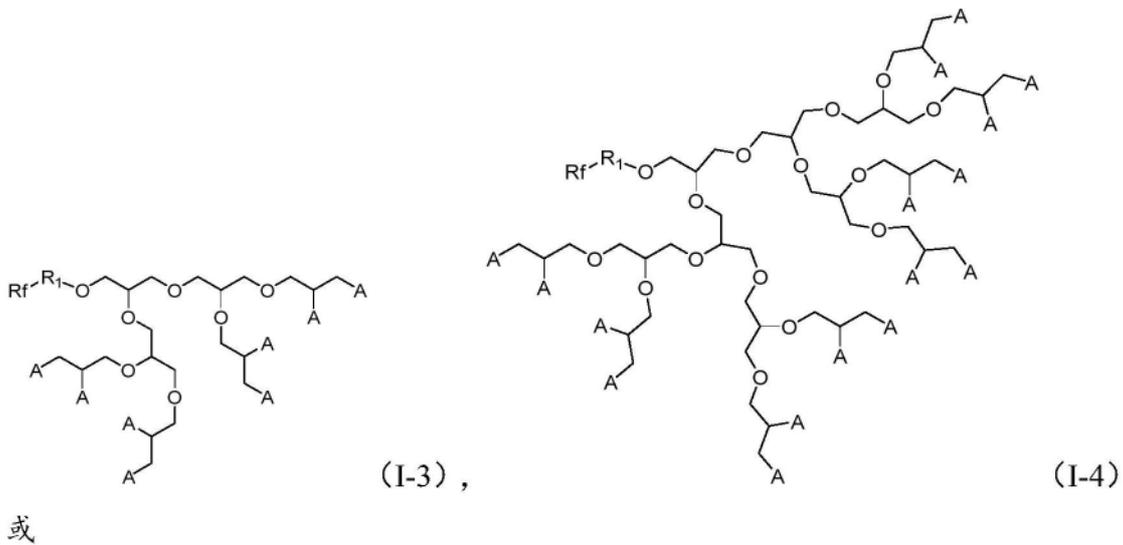
R₁为C₁-C₅亚烷基。

2. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,n为5~30的整数。

3. 根据权利要求1所述的化合物,其特征在于,所述化合物含A的个数为2^m,m=1、2、3、4或5。

4. 根据权利要求1或2所述的化合物,其特征在于,其为:





5. 权利要求1-4任一项所述的化合物的制备方法,其特征在于,若所述化合物含A的个数为2,包括下列步骤:

步骤a: 化合物(II)与缩水甘油发生开环加成反应,生成化合物(III);

步骤b: 化合物(III)与烯丙基溴发生取代反应,生成化合物(IV);

步骤c: 化合物(IV)与三氯硅烷发生硅氢加成反应,生成化合物(V);

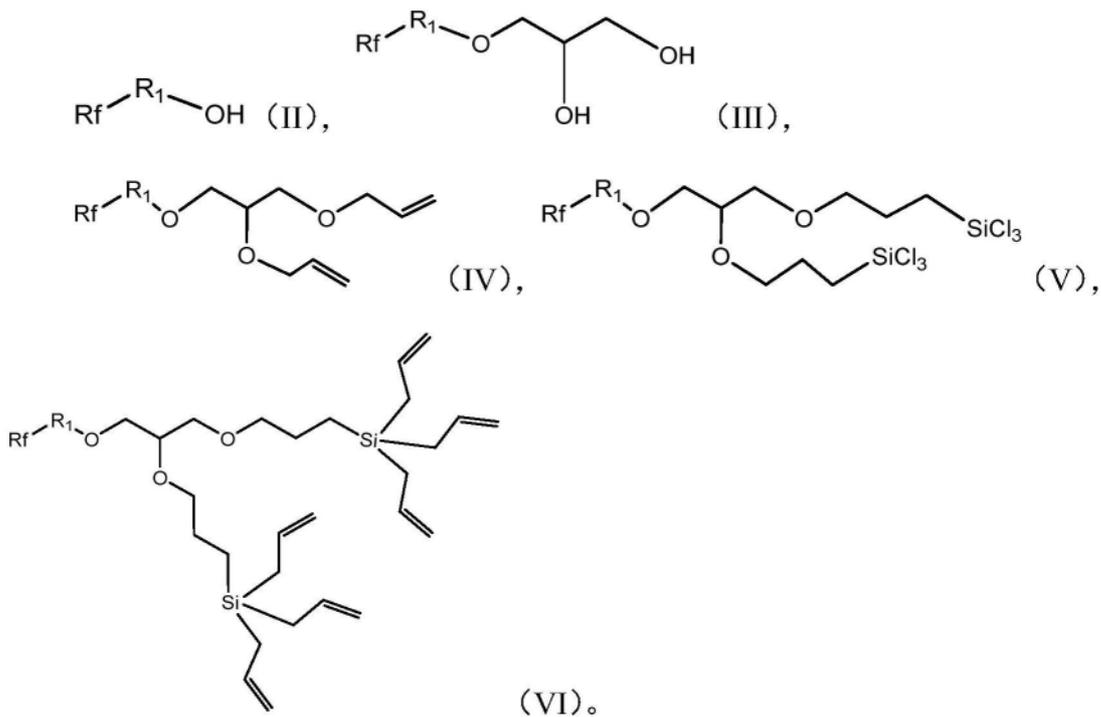
步骤d: 化合物(V)与烯丙基溴化镁发生格氏反应,生成化合物(VI);

步骤e: 化合物(VI)与三甲氧基硅烷发生硅氢加成反应,生成目标化合物(I);

若所述化合物含A的个数为 2^m , $m=2,3,4$ 或 5 ,则包括以下步骤:

以所述步骤a为一个重复单元,重复 m 次,并且每次重复是以前次重复得到的产物为原料再次进行步骤a的开环加成反应;之后以重复结束后的最后产物为原料,依次经过所述步骤b、c、d、e,分别得到目标化合物(I-2)、(I-3)、(I-4)、(I-5);

当所述化合物含A的个数为 $2\sim 32$ 之间除 $2,4,8,16$ 和 32 外的其它数量时,通过控制所述步骤a的物料比,使其不完全反应,再经步骤b、c、d、e得到目标化合物;



6. 根据权利要求5所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤d中格氏反应过程为:

先使化合物(V)与烯丙基溴化镁溶液在冰浴条件下反应2~4h,然后升温至50~70℃反应2~4h,然后淬灭反应,之后分离出产物。

7. 根据权利要求6所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述淬灭用的淬灭剂为甲醇。

8. 根据权利要求6所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述烯丙基溴化镁溶液的浓度为0.5~1.5mol/L。

9. 根据权利要求6所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述烯丙基溴化镁与化合物(V)的摩尔比为6.5:1~9:1。

10. 根据权利要求5所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤b中取代反应的过程为:

以强碱为催化剂,使化合物(III)与烯丙基溴在含氟溶剂中于50~70℃反应,之后分离出产物。

11. 根据权利要求10所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述强碱为氢氧化钠。

12. 根据权利要求10所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤b中的含氟溶剂为甲基九氟丁醚。

13. 根据权利要求10所述的化合物的制备方法,其特征在于,烯丙基溴与化合物(III)的摩尔比为2.1:1~4:1。

14. 根据权利要求5所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤a中开环加成反应的过程为:

先使化合物(II)、强碱在含氟溶剂中混合,然后在60~80℃下滴加缩水甘油,反应10~20h,之后分离出产物。

15. 根据权利要求14所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述含氟溶剂为甲基九氟

丁醚和三氟三氯乙烷的混合溶液。

16. 根据权利要求15所述的化合物的制备方法,其特征在于,甲基九氟丁醚和三氟三氯乙烷的体积比为1:1.5~1.5:1。

17. 根据权利要求14所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述缩水甘油与化合物(II)的摩尔比为1:1~1.1:1。

18. 根据权利要求5所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤c中硅氢加成反应过程为:

采用Karstedt催化剂,使化合物(IV)与三氯硅烷在含氟溶剂中于80~100℃下反应,之后分离出产物。

19. 根据权利要求18所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤c中的含氟溶剂为间二三氟甲苯。

20. 根据权利要求18所述的化合物的制备方法,其特征在于,在所述步骤c的硅氢加成反应中还加入甲基三乙酰氧基硅烷,加入量为化合物(IV)质量的1%~3%。

21. 根据权利要求18所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤c中,Karstedt催化剂优选为铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液,Karstedt催化剂的使用量应使反应体系中铂的质量含量达到60~100ppm。

22. 根据权利要求18所述的化合物的制备方法,其特征在于,三氯硅烷与化合物(IV)的摩尔比为3:1~6:1。

23. 根据权利要求5所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤e中硅氢加成反应过程为:

采用Karstedt催化剂,使化合物(VI)与三甲氧基硅烷在含氟溶剂中于75~95℃下反应,之后分离出产物。

24. 根据权利要求23所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤e中的含氟溶剂为甲基九氟丁醚。

25. 根据权利要求23所述的化合物的制备方法,其特征在于,在所述步骤e的硅氢加成反应中还加入甲基三乙酰氧基硅烷,加入量为化合物(VI)质量的1%~2%。

26. 根据权利要求23所述的化合物的制备方法,其特征在于,所述步骤e中,Karstedt催化剂为铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液,Karstedt催化剂的使用量应使反应体系中铂的质量含量达到60~100ppm。

27. 根据权利要求23所述的化合物的制备方法,其特征在于,三甲氧基硅烷与化合物(VI)的摩尔比为6.5:1~9:1。

28. 一种用于防水防油的组合物,包含权利要求1-4任一项所述的化合物。

29. 根据权利要求28所述的组合物,其特征在于,所述组合物中所有所述化合物的平均聚合度为1-30。

30. 根据权利要求28或29所述的组合物,其特征在于,所述组合物中所有所述化合物的平均聚合度为5-30。

31. 权利要求1-4任一项所述的化合物或权利要求28-30任一项所述的组合物用于抗指纹剂或润滑剂的用途。

一种化合物及其制备方法、用途和组成的组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及化合物领域,特别涉及一种化合物及其制备方法、用途和组成的组合物。

背景技术

[0002] 抗指纹剂作为一种特殊的表面改性剂,广泛应用于触摸屏表面,不仅赋予基材表面优异的防水防油性能,而且涂层具有低的摩擦系数,在擦拭时基材表面不容易造成损伤。目前抗指纹剂主要成分是带有硅氧烷基团的全氟聚醚,全氟聚醚聚合物具有优异的热稳定性、化学惰性、环保无害,并且其防水防油性能极佳,因此被广泛应用于各种材料保护剂、航空润滑剂等。

[0003] 现有技术中抗指纹剂的合成通常采用硅氢加成反应,通过全氟聚醚化合物与功能性硅烷偶联剂硅氢加成制得不同结构的抗指纹剂。抗指纹剂使用前采用含氟溶剂(如HFE-7100、HFE-7200等)进行溶解。抗指纹剂在使用时,末端硅氧烷基团水解成的硅羟基在高温或者催化剂下与基材表面的羟基脱水缩合,形成牢固的化学键,从而赋予涂层优异的耐磨性。

[0004] 例如,专利申请CN101151269A采用全氟聚醚烯丙基醚化合物与三氯硅烷在催化剂作用下发生硅氢加成反应,再经甲氧基化得到了全氟聚醚单端硅氧烷抗指纹剂;专利申请CN101189278A采用全氟聚醚烯丙基醚化合物依次与四甲基二硅氧烷、乙烯基二硅氧烷硅氢加成得到全氟聚醚单端硅氧烷抗指纹剂,这两种抗指纹剂具有较好防水防油效果,但其耐磨性并未测试。

[0005] 专利申请CN106085227A指出全氟聚醚硅氧烷作为抗指纹剂,若末端只有单个水解性基团,其摩擦耐久性存在问题,为此该专利合成了一种含有多个硅氧烷基团的梳状抗指纹剂,该抗指纹剂能耐BONSTAR0000#钢丝绒磨5000次,但抗指纹剂分子采用含氢硅油作载体,其分子量难以控制,实用性较差。

[0006] 专利申请W02017155787采用全氟聚醚醇与缩水甘油醚反应制得梳状多醇,再烯丙基化,硅氢加成得到梳状结构的全氟聚醚硅氧烷,该抗指纹剂的耐磨性低于5000次钢丝绒摩擦。

[0007] 综上,现有的抗指纹剂耐摩擦性能差,即使部分抗指纹剂耐摩擦较好,实用性也无法满足实际需求,很难工业化应用,另外现有的抗指纹剂使用含氟溶剂溶解,成本较高。

发明内容

[0008] 本发明的第一目的在于提供一种化合物,该化合物包含全氟聚醚单元和硅氧烷单元,并且硅氧烷单元呈树枝状分布,占比较大,因此用于抗指纹剂不仅具有良好的防水防油性能以及耐磨性,而且具有良好的溶解性,既能溶于含氟溶剂又能溶于含氟溶剂和常规溶剂组成的混合溶剂,极大的降低了成本。

[0009] 本发明的第二目的在于提供上述化合物的制备方法,该方法具有路线简单、副产

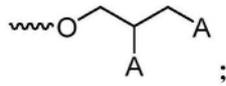
物少、试剂安全、操作安全、原料易得、成本低、收率高等优点,适宜工业化推广。

[0010] 为了实现以上目的,本发明提供了以下技术方案:

[0011] 一种化合物,其为:

[0012]
$$\text{Rf}-\text{R}_1-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{A}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{A} \quad (\text{I}),$$
 或者在化合物(I)的基础上做如下替换:

[0013] 每个A均可替换为 $\text{---O}-\text{CH}_2-\underset{\text{A}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{A}$, 并且所述化合物中的所有A均可被替换为



[0014] 所述化合物含A的个数为2~32之间的整数;

[0015] A为 $\text{---O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{---CH}_2\text{---})_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$;

[0016] Rf为 $\text{F}-\left(\text{C}(\text{CF}_3)(\text{F})-\text{CF}_2\text{O}\right)_n-\text{C}(\text{F})(\text{CF}_3)-\text{---}$ 其中n为1~30的整数;

[0017] R₁为C₁-C₅亚烷基。

[0018] 本发明中,“化合物含A的个数”是指化合物中A这一单元基团出现的数量,可以是2个、3个、4个、5个、6个、7个、8个、9个、10个、12个、14个、16个、18个、20个、22个、23个、26个、28个、30个或32个等,所述化合物含A的个数优选为2^m,m=1、2、3、4或5。

[0019] 本发明中,A的替换是指在通式(I)的基础上不断递进式替换,递进的次数为1、2、3或4。在所述化合物含A的个数的优选范围内,替换次数(或递进次数)越多,硅氧烷支链分布越多,用作抗指纹剂时呈现的耐磨性越好。本发明的化合物之所以有良好的耐磨性的原因是:一方面,含有多个醚键结构,提高了分子的柔顺性,在外力摩擦下更容易舒展运动,有利于提升耐磨性;另一方面,分子中引入多个硅氧烷基团,呈树枝状分布,增大了分子中硅氧烷基团数量,使得其与基材表面的羟基更容易发生反应,从而能更加牢固的吸附在基材表面,极大程度的提高了耐磨性。

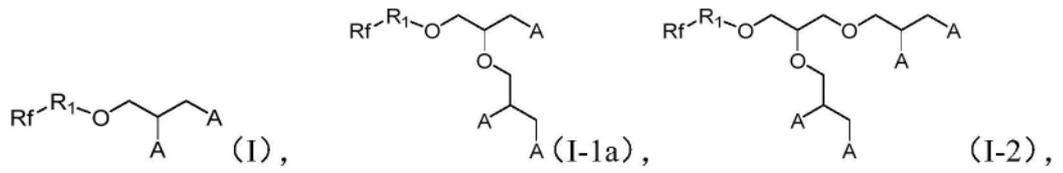
[0020] 另外,递进式替换时,可选择所有A或部分A替换为 $\text{---O}-\text{CH}_2-\underset{\text{A}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{A}$, 优选所有A同时

替换为 $\text{---O}-\text{CH}_2-\underset{\text{A}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{A}$ 。

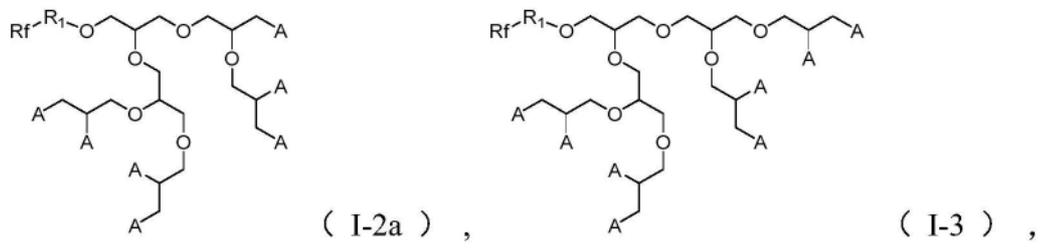
[0021] 本发明中,R₁可以为-CH₂-、-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-、-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-或-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂- ,或者以上基团的异构体,优选直链。

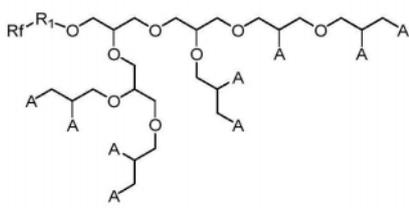
[0022] 本发明中“---”代表断键的位置。

[0023] 具体地,本发明所述的化合物可以为如下的分子式:

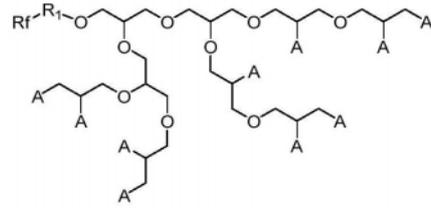


[0024]

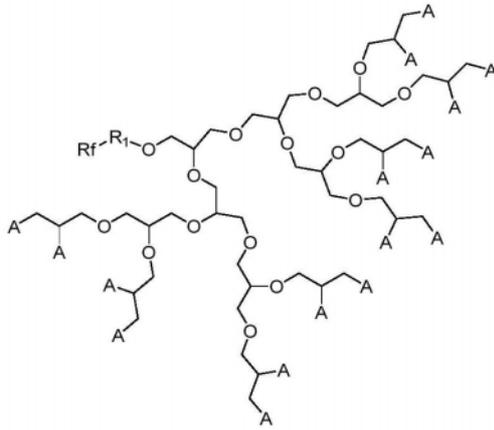




(I-3a) ,

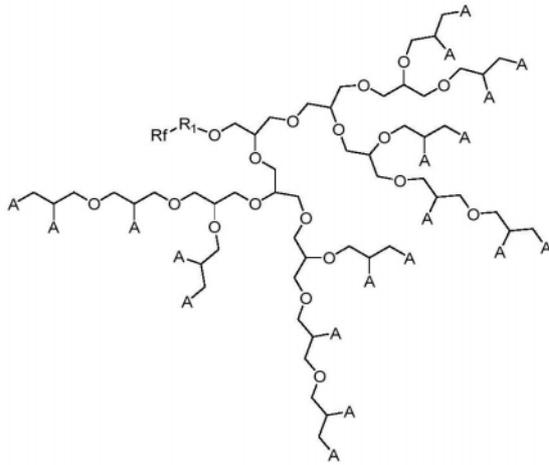


(I-3b) ,

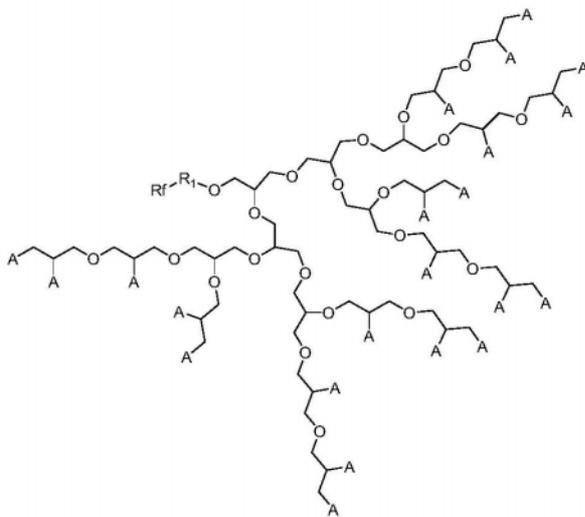


(I-4) ,

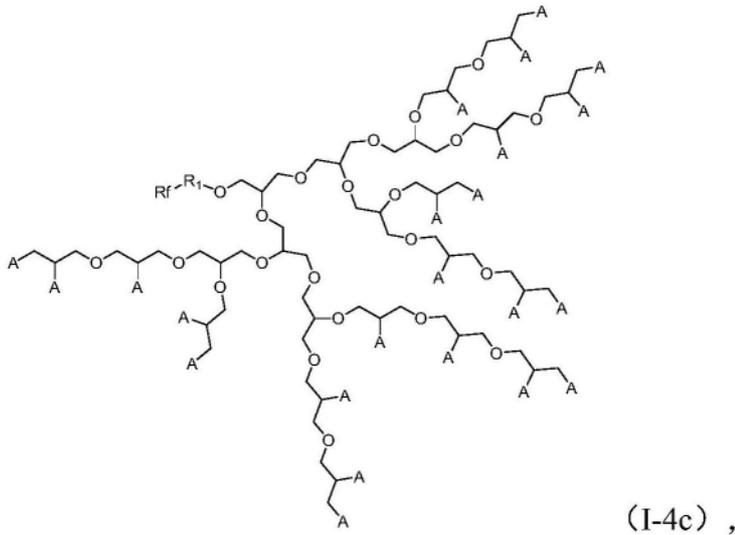
[0025]



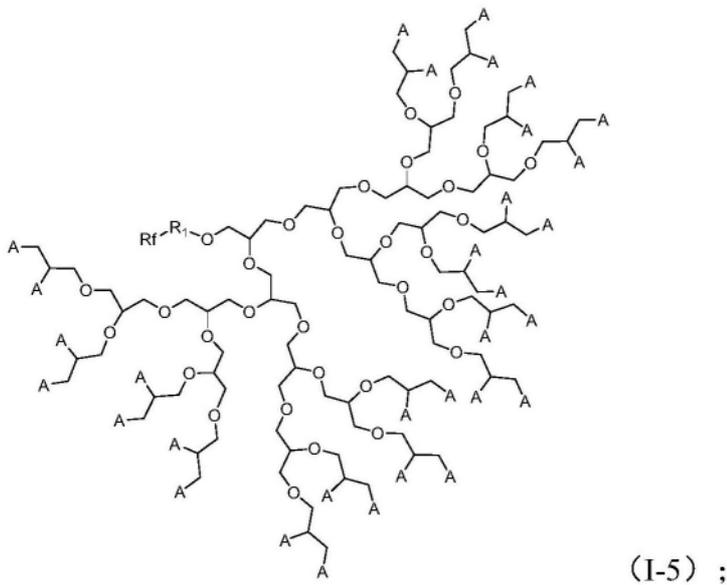
(I-4a) ,



(I-4b) ,



[0026]



[0027] 其中, R_f 、 R_1 和A具有本发明所述的含义。

[0028] 本发明式(I)、式(I-1a)、式(I-2)、式(I-2a)、式(I-3)、式(I-3a)、式(I-3b)、式(I-4)、式(I-4a)、式(I-4b)、式(I-4c)、式(I-5)所示的化合物以及本文未列举但落入通式(I)的其他具体化合物中, n 各自独立任选地为1~30的整数, 例如1、5、10、15、20、25、30等, 优选的范围是5~30的整数。

[0029] 另一方面, 本发明提供一种组合物, 所述组合物包含本发明式(I)、式(I-1a)、式(I-2)、式(I-2a)、式(I-3)、式(I-3a)、式(I-3b)、式(I-4)、式(I-4a)、式(I-4b)、式(I-4c)或式(I-5)所示的至少一种化合物。

[0030] 一些实施方案中, 所述组合物中所有所述化合物的平均聚合度为1-30。

[0031] 优选地, 所述组合物中所有所述化合物的平均聚合度为5-30。

[0032] 本发明的上述化合物由于包含全氟聚醚单元和硅氧烷单元, 具有良好的防水防油性, 在修饰有羟基的基材上具有牢固的附着力, 因此可用于抗指纹剂、润滑剂、防潮剂等领

域。当其用作抗指纹剂时,由于分子中硅氧烷单元呈树枝状分布,占比较大,能表现出更优异的耐磨性。

[0033] 本发明上述化合物可采用本领域常规的合成路线制得,但优选采用以下方法,若所述化合物含A的个数为2,包括下列步骤:

[0034] 步骤a:化合物(II)与缩水甘油发生开环加成反应,生成化合物(III);

[0035] 步骤b:化合物(III)与烯丙基溴发生取代反应,生成化合物(IV);

[0036] 步骤c:化合物(IV)与三氯硅烷发生硅氢加成反应,生成化合物(V);

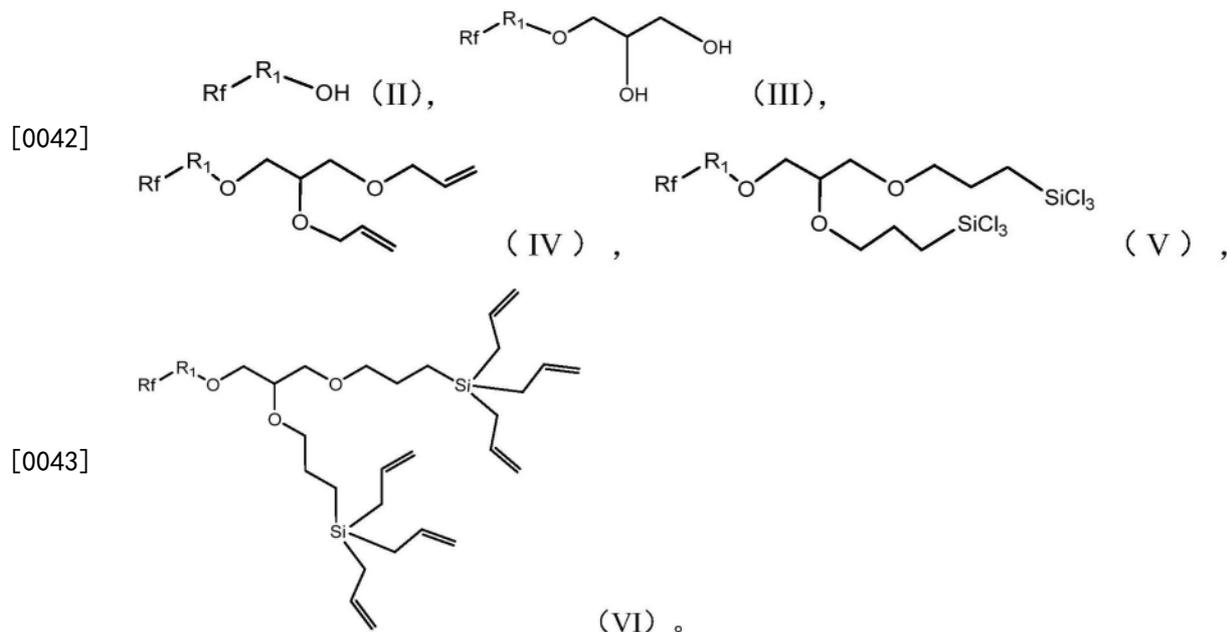
[0037] 步骤d:化合物(V)与烯丙基溴化镁发生格氏反应,生成化合物(VI);

[0038] 步骤e:化合物(VI)与三甲氧基硅烷发生硅氢加成反应,生成化合物(I);

[0039] 若所述化合物含A的个数为 2^m , $m=2,3,4$ 或 5 ,包括以下步骤:

[0040] 以所述步骤a为一个重复单元,重复 m 次,并且每次重复是以前次重复得到的产物为原料进行步骤a的加成反应;之后以重复结束后的最后产物为原料,依次经过所述步骤b、c、d、e,分别得到目标物(I-2)、(I-3)、(I-4)和(I-5);

[0041] 当所述化合物含A的个数为 $2\sim 32$ 之间除 $2,4,8,16$ 和 32 外的其它数量时,通过控制所述步骤a的物料比,使其不完全反应(例如缩水甘油与化合物(II)摩尔比为 $1:1\sim 1.1:1$ 进行反应得到化合物(III)后,化合物(III)作为起始物料再次重复进行步骤a,使化合物(III)与缩水甘油的摩尔比为 $1:1$,进行反应,即可得到三羟基全氟聚醚甘油醇),再经步骤b、c、d、e得到目标物;



[0044] 如上所述,本发明主要涉及四种类型的化学反应(步骤c和步骤e均为硅氢加成反应),不存在化合物结构越复杂反应类型越复杂的问题,不断重复相同的反应即可获得结构复杂的化合物。

[0045] 该方法考虑了反应活性、原料成本、取材难易、效率、安全性等因素,具有路线简单、副产物少、试剂安全、操作安全、原料易得、成本低、收率高等优点,因此适宜工业化推广。

[0046] 所述步骤a中所用的化合物(II)可采用市售或自制产品,化合物(II)可以参考

CN110857263A中实施例1-实施例5中的任意一种方法进行制备后得到。

[0047] 本发明还对步骤a至步骤e的反应条件分别进行了优化,具体如下文。

[0048] 优选地,所述步骤d中格氏反应过程为:

[0049] 先使化合物(V)与烯丙基溴化镁溶液在冰浴条件下反应2~4h,然后升温至50~70℃反应2~4h,然后淬灭反应,之后分离出产物。

[0050] 步骤d中所述淬灭可选择甲醇、氯化铵等淬灭剂,优选甲醇。该步中所述烯丙基溴化镁溶液的浓度优选为0.5~1.5mol/L,例如0.5M、0.7M、0.8M、1.0M、1.2M、1.5M等。该步骤中所述烯丙基溴化镁与化合物(V)的摩尔比优选为6.5:1~9:1,优选8:1。该步骤升温反应的温度可选择50℃、55℃、60℃、65℃、70℃等。该步可选择过滤、旋蒸、洗涤、蒸馏等手段分离产物。

[0051] 优选地,所述步骤b中取代反应的过程为:

[0052] 以强碱为催化剂,使化合物(III)与烯丙基溴在含氟溶剂中于50~70℃反应,之后分离出产物。

[0053] 步骤b中所述强碱可以是氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢化钠(NaH)、碳酸钾或叔丁醇钾等,优选为氢化钠、氢氧化钠、氢氧化钾中的一种。该步的含氟溶剂指含氟有机溶剂,可选择1,1,2-三氟三氯乙烷、HFE-7100(甲基九氟丁醚)和HFE-7200(乙基九氟丁醚)、三氟三氯乙烷、间二三氟甲苯、全氟己烷等,优选甲基九氟丁醚。该步中优选使化合物(III)与氢化钠反应一段时间,之后加入烯丙基溴反应。反应中烯丙基溴与化合物(III)的摩尔比优选2.1:1~4:1。该步可采用先中和(采用盐酸、硫酸等强酸),后采用萃取、洗涤或蒸馏等手段分离产物。洗涤溶剂可选择二氯甲烷、乙醇、丙酮、甲醇中的一种或一种以上的混合物。

[0054] 优选地,所述步骤a中开环加成反应的过程为:

[0055] 先使化合物(II)、强碱在含氟溶剂中混合(可选择的顺序是先将化合物(II)、含氟溶剂加入到反应容器中,接着加入强碱,或者改变以上加料顺序),在60~80℃下滴加缩水甘油,搅拌反应10~20h,反应结束后分离出产物。

[0056] 该步反应中,所述含氟溶剂优选为甲基九氟丁醚和三氟三氯乙烷的混合溶液,二者的体积比优选1:1.5~1.5:1。

[0057] 该步反应缩水甘油与化合物(II)摩尔比优选为1:1~1.1:1。所述强碱可以是叔丁醇钾、氢氧化钠(NaOH)、氢化钠(NaH)等,优选为叔丁醇钾、NaH中的一种。产物可采用先中和(采用盐酸、硫酸等强酸),后萃取、洗涤或蒸馏等手段分离。洗涤溶剂优选乙醇。

[0058] 优选地,所述步骤c中硅氢加成反应过程为:

[0059] 采用Karstedt催化剂,使化合物(IV)与三氯硅烷在含氟溶剂中于80-100℃下反应,之后分离出产物。

[0060] 步骤c中的含氟溶剂可选择间二三氟甲苯、HFE-7100(甲基九氟丁醚)和HFE-7200(乙基九氟丁醚)等,优选间二三氟甲苯。该步还可选择助催化剂-甲基三乙酰氧基硅烷,加入量优选为化合物(IV)质量的1%~3%。Karstedt催化剂优选为铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液,Karstedt催化剂的使用量应使反应体系中铂的质量含量达到60~100ppm;具体地,Karstedt催化剂的使用量使反应体中铂的质量含量为60ppm、64ppm、65ppm、70ppm、74ppm、80ppm、84ppm、85ppm、90ppm、95ppm或100ppm。该步中三氯硅烷与化合物(IV)的摩尔比优选为3:1~6:1。该步反应在减压蒸馏除去过量三

氯硅烷后可直接进行步骤d的格氏反应。

[0061] 优选地,所述步骤e中硅氢加成反应过程为:

[0062] 采用Karstedt催化剂,使化合物(VI)与三甲氧基硅烷在含氟溶剂中于75~95℃下反应,之后分离出产物。

[0063] 步骤c中的含氟溶剂可选择间二三氟甲苯、HFE-7100(甲基九氟丁醚)和HFE-7200(乙基九氟丁醚)等,优选甲基九氟丁醚。该步还可选择助催化剂-甲基三乙酰氧基硅烷,加入量优选为化合物(VI)质量的1%~2%。Karstedt催化剂优选为铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液,Karstedt催化剂的使用量应使反应体系中铂的质量含量达到60~100ppm;具体地,Karstedt催化剂的使用量应使反应体系中铂含量为60ppm、64ppm、65ppm、70ppm、74ppm、80ppm、84ppm、85ppm、90ppm、95ppm或100ppm。该步中三甲氧基硅烷与化合物(VI)的摩尔比优选为6.5:1~9:1。该步可选择过滤、洗涤、蒸馏等手段分离产物。

[0064] 在合成化合物(I)的替换物,即化合物中含有更多的A单元时,需要重复步骤a,重复时所用的反应条件同上文。

[0065] 本发明上文所述的化合物可单独使用,也可以组成组合物使用。无论单独使用或作为组合物的一种成分使用,都可用于防水防油,典型的用于抗指纹剂或润滑剂。

[0066] 本发明上文所述的化合物作为抗指纹剂使用时,不仅可以采用含氟溶剂溶解,还可以采用混合溶剂进行溶解,所述的混合溶剂为含氟溶剂和常规有机溶剂的混合,其中所述含氟溶剂为甲基九氟丁醚(HFE-7100)、甲基九氟乙醚(HFE-7200)、间二三氟甲苯(HFX)等其中一种或多种混合,所述常规有机溶剂为二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、环己烷等其中一种,所述含氟溶剂和常规有机溶剂的体积比为1:5~5:1。

[0067] 综上,与现有技术相比,本发明达到了以下技术效果:

[0068] (1) 提供了一种树枝状的全氟聚醚硅氧烷,该化合物具有更高的硅氧烷含量和更多硅氧烷支链数量,用作抗指纹剂具有更高的耐磨性;

[0069] (2) 设计了一种合成树枝状全氟聚醚硅氧烷的路线,该路线以尽可能少的步骤达到了副产物少、试剂安全、操作安全、原料易得、成本低、收率高等效果;

[0070] (3) 优化了合成路线中每步反应的条件,以缩短反应时间、提高收率或纯度、或降低成本等。

[0071] (4) 提供了溶解性较好的抗指纹剂分子系列,以减少含氟溶剂的使用量,降低溶剂成本。

附图说明

[0072] 通过阅读下文优选实施方式的详细描述,各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚了。附图仅用于示出优选实施方式的目的,而并不认为是对本发明的限制。而且在整个附图中,用相同的参考符号表示相同的部件。

[0073] 图1为本发明实施例1制得的抗指纹剂的核磁谱图;

[0074] 图2为全氟聚醚醇(重均分子量4500,平均聚合度为26.2)的核磁谱图;

[0075] 图3为本发明实施例2制得的抗指纹剂的核磁谱图;

[0076] 图4为本发明实施例7制得的抗指纹剂的核磁谱图;

[0077] 图5为本发明对比例1制得的抗指纹剂的核磁谱图；

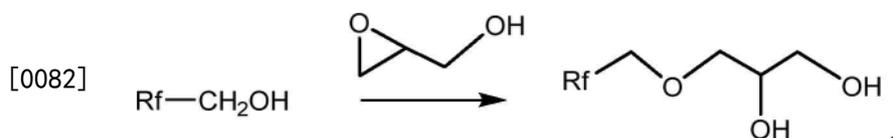
[0078] 图6为本发明对比例2制得的抗指纹剂的核磁谱图。

具体实施方式

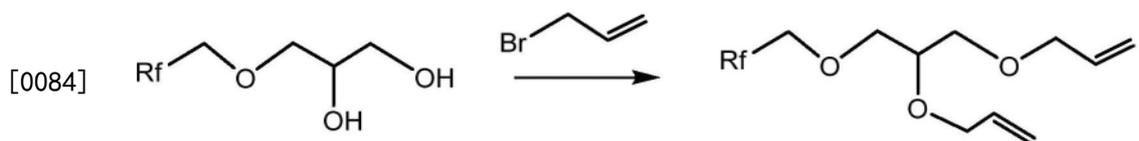
[0079] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0080] 实施例1

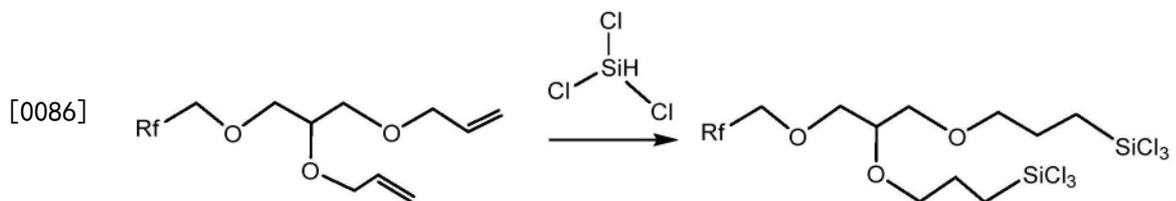
[0081] (1) 将100.0g (22.2mmol) 的全氟聚醚醇(重均分子量4500,平均聚合度为26.2)、50mL的甲基九氟丁醚和三氟三氯乙烷的混合溶液(体积比1:1)、0.5g的叔丁醇钾(4.4mmol, 0.2equ) 加入到250mL的三口烧瓶中,装好冷凝回流管,机械搅拌,70℃下缓慢滴加1.7g (22.9mmol, 1.03equ) 的缩水甘油,反应12h后停止反应,用1M的盐酸酸化反应体系,水洗三次,无水乙醇洗三次,80℃下减压蒸馏得97.8g的全氟聚醚甘油醚,收率96.3%。反应式为:



[0083] (2) N_2 保护下,将97.8g (21.4mmol) 全氟聚醚甘油醚(重均分子量4574,平均聚合度为26.2),50mL的甲基九氟丁醚和1.2g (48.7mmol) 的氢化钠加入到250mL的三口烧瓶中,于60℃下搅拌2h,接着滴加6.2g (51.3mmol, 2.4equ) 的烯丙基溴,继续反应6h后停止反应,用1M的盐酸酸化反应体系,水洗三次,无水乙醇洗三次,90℃下减压蒸馏得91.6g的全氟聚醚二烯丙基醚,收率92.1%。反应式为:

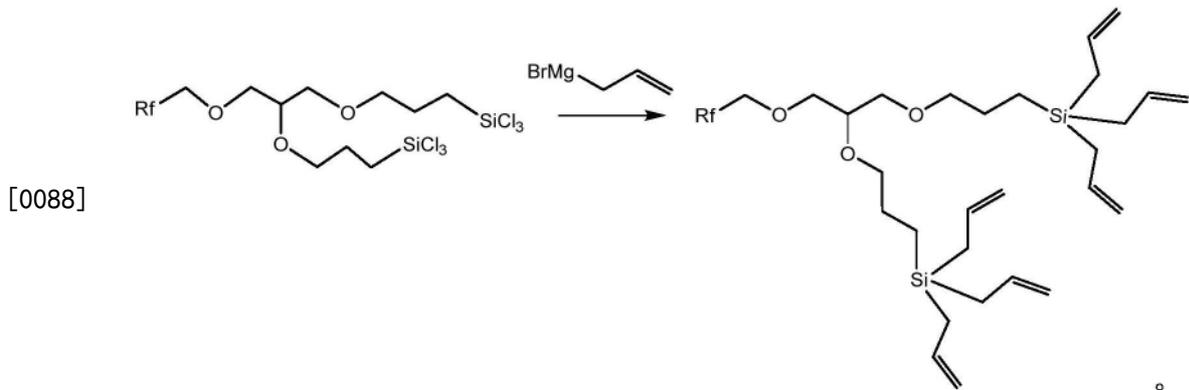


[0085] (3) 将40.0g (8.6mmol) 的全氟聚醚二烯丙基醚(重均分子量4654,平均聚合度为26.2)、50g的间二三氟甲苯、0.5g的甲基三乙酰氧基硅烷、0.3g铂含量为2wt%的1,3-二烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液(反应体系中铂含量为64ppm)和3.5g (25.8mmol, 3equ) 的三氯硅烷依次加入到250mL的耐压瓶中, N_2 保护,90℃下反应9h,40℃减压蒸馏除去低沸点物质,得到含有42.3g全氟聚醚-三氯硅烷的黄色反应液。反应式如下。

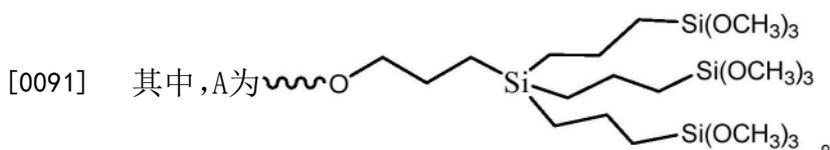
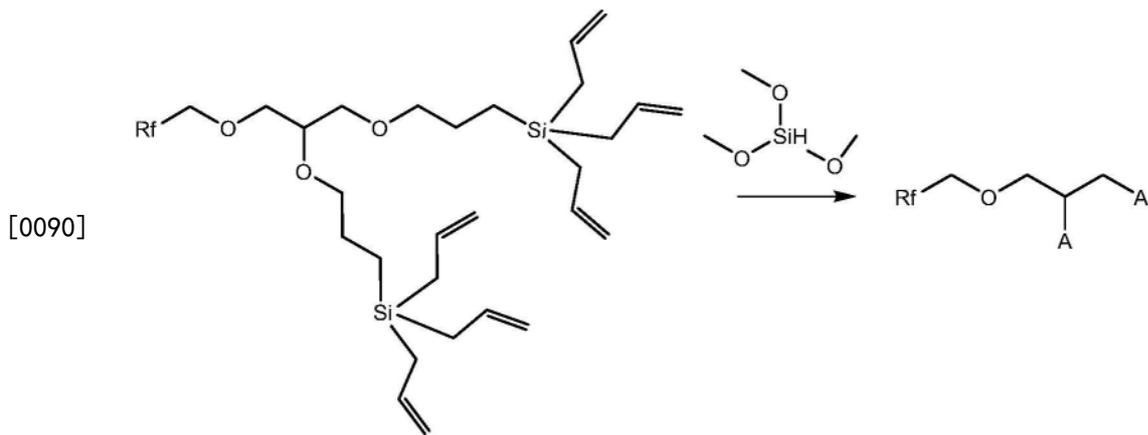


[0087] (4) 将第(3)步中含有42.3g (8.6mmol) 全氟聚醚-三氯硅烷的黄色反应液加入到250mL三口瓶中, N_2 保护,冰浴下滴加68.8mL (68.8mmol, 8equ) 的1M烯丙基溴化镁二乙醚溶液,搅拌3h,升温至60℃回流反应3h,加入甲醇淬灭反应,过滤,滤液旋蒸后用丙酮洗涤三

次,100℃下减压蒸馏得38.1g全氟聚醚六烯丙基醚,收率89.3%。反应式为:



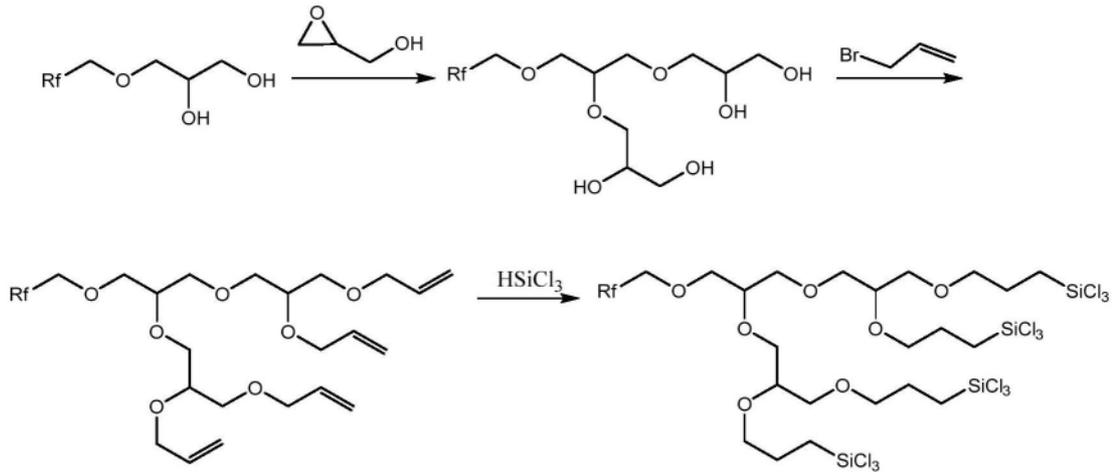
[0089] (5) 将38.1g (7.7mmol) 的全氟聚醚六烯丙基醚(重均分子量4958,平均聚合度为26.2)、50g的甲基九氟丁醚、0.6g的甲基三乙酰氧基硅烷和0.4g铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液(反应体系中铂含量为84ppm)依次加入到250mL的三口瓶中, N_2 保护,80℃下滴加6.6g (53.7mmol, 7equ) 的三甲氧基硅烷,搅拌反应12h,在铺有硅藻土的漏斗上过滤,滤液旋蒸,除去溶剂,用无水丙酮洗涤三次,80℃下减压蒸馏得35.8g抗指纹剂,收率82.0%。反应式为:



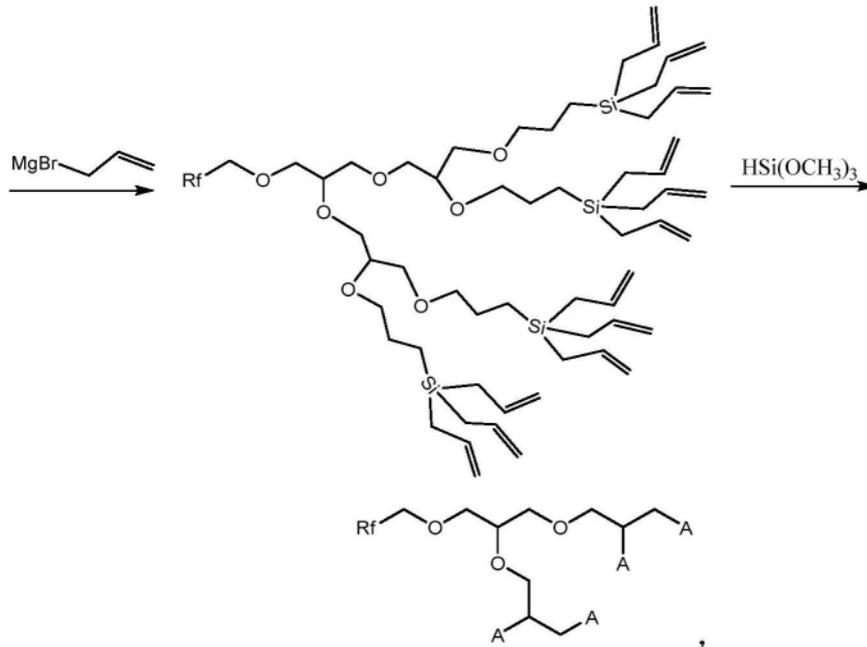
[0092] 实施例1得到的抗指纹剂的核磁谱图如图1所示,其中0.00处是四甲基硅的基峰,图2为原料全氟聚醚醇(重均分子量4500,平均聚合度为26.2)的核磁谱图,其中1.36处和2.1pm为溶剂三氟三氯乙烷引入的杂质峰。

[0093] 实施例2

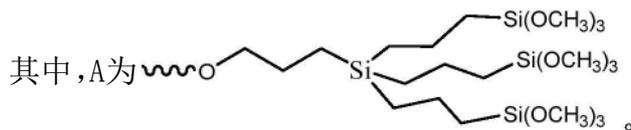
[0094] 将40.0g (8.7mmol) 的全氟聚醚甘油醚(重均分子量4574,平均聚合度为26.2),按照实施例1中第(1)到(5)步进行反应(指反应条件相同,例如原料类型浓度以及温度等),得到25.2g抗指纹剂。反应过程如下,以下反应式的总收率为41.2%。



[0095]



[0096]



[0097] 实施例2制得的抗指纹剂的核磁谱图如图3所示。

[0098] 实施例3

[0099] 将50.0g的全氟聚醚醇(重均分子量2060,平均聚合度为11.5),按照实施例1中第(1)到(5)步进行反应,得到47.5g抗指纹剂,总收率60.2%。

[0100] 实施例4

[0101] 将20.0g的全氟聚醚醇(重均分子量1500,平均聚合度为8.1),按照实施例1中第(1)到(5)步进行反应,得到21.1g抗指纹剂,总收率58.8%。

[0102] 实施例5

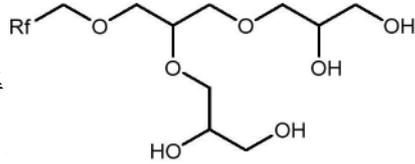
[0103] 将60.0g的全氟聚醚醇(重均分子量2060,平均聚合度为11.5),按照实施例1中第(1)步合成全氟聚醚甘油醚,再按照实施例2中的反应过程,得到54.7g抗指纹剂,总收率41.3%(指以全氟聚醚醇为起始反应物的所有反应的收率)。

[0104] 实施例6

[0105] 将30.0g的全氟聚醚醇(重均分子量1500,平均聚合度为8.1),按照实施例1中第(1)步合成全氟聚醚甘油醚,再按照实施例2中的反应过程,得到34.5g抗指纹剂,总收率43.2%(指以全氟聚醚醇为起始反应物的所有反应的收率)。

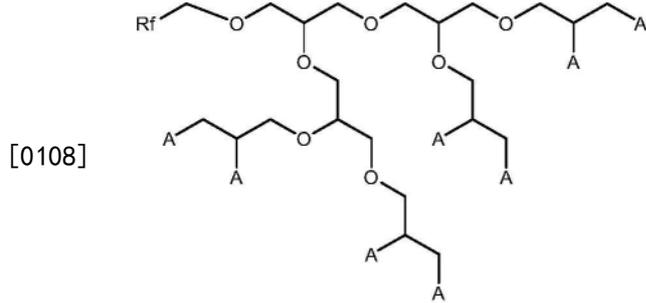
[0106] 实施例7

[0107] 采用与实施例2相同的方法制得



以此为原料,按照

实施例1中第(1)到(5)步进行反应,合成抗指纹剂:



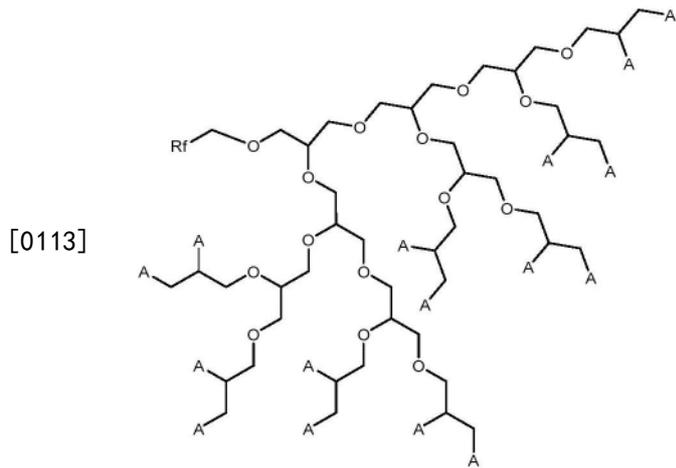
[0108]

[0109] 其中,A为 。

[0110] 实施例7制得的抗指纹剂的核磁谱图如图4所示。

[0111] 实施例8

[0112] 以全氟聚醚甘油醚(重均分子量4574,平均聚合度为26.2)为原料,按照实施例1第(1)步反应进行,并重复4次,再按照实施例1第(2)步至第(5)步的反应进行,制得抗指纹剂:

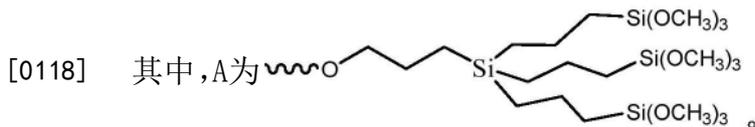
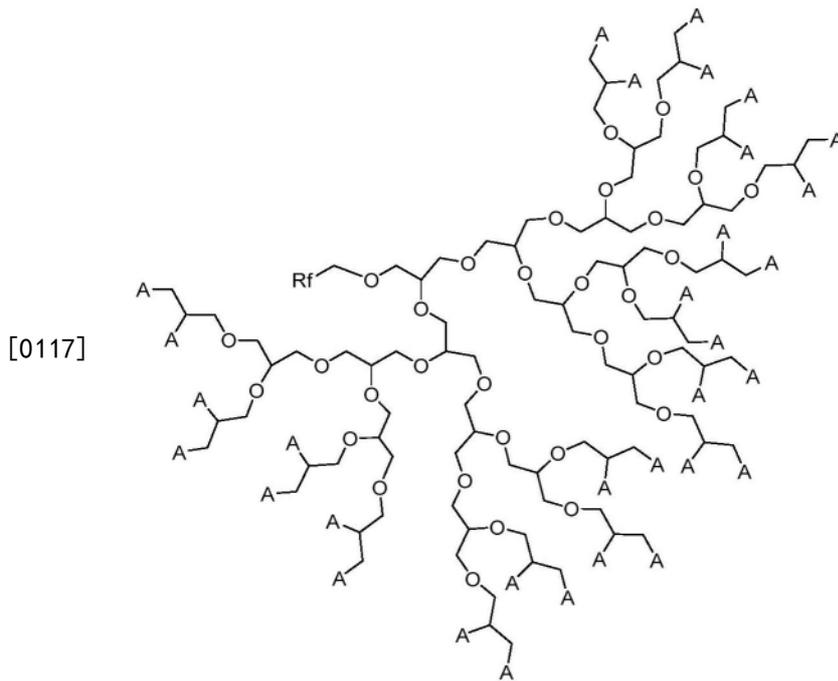


[0113]

[0114] 其中,A为 。

[0115] 实施例9

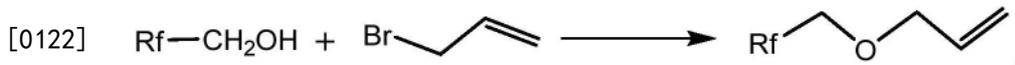
[0116] 以全氟聚醚甘油醚(重均分子量4574,平均聚合度为26.2)为原料,按照实施例1第(1)步反应进行,并重复5次,再按照实施例1第(2)步至第(5)步的反应进行,制得抗指纹剂:



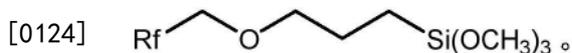
[0119] 对比例1

[0120] 合成单端硅氧烷抗指纹剂:

[0121] (1) 将10.3g (5.0mmol) 的全氟聚醚醇(重均分子量2060,平均聚合度为11.5)、10mL 的甲基九氟丁醚加入到100mL的二口烧瓶中,接着加入0.9g (7.5mmol, 1.5equ) 的烯丙基溴和0.4g的氢氧化钠,装好冷凝回流管,磁力搅拌,60℃下反应12h,用1M的盐酸酸化反应体系,水洗三次,无水乙醇洗三次,80℃下减压蒸馏得10.0g的全氟聚醚烯丙基醚,收率96.0%。反应式为:



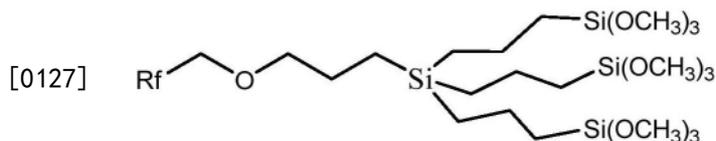
[0123] (2) 将(1)中得到的10.0g (4.8mmol) 的全氟聚醚烯丙基醚(重均分子量2100,平均聚合度为11.5)、15.0g的甲基九氟丁醚、0.2g的甲基三乙酰氧基硅烷和0.1g铂含量为2wt%的1,3-二乙烯基-1,1,3,3-四甲基二硅氧烷铂的二甲苯溶液(反应体系中铂含量为74ppm)依次加入到100mL的二口瓶中,N₂保护,80℃下滴加1.8g (14.4mmol, 3equ) 的三甲氧基硅烷,搅拌反应12h,在铺有硅藻土的漏斗上过滤,滤液旋蒸除去溶剂,无水丙酮洗涤三次,80℃下减压蒸馏得9.1g的抗指纹剂,收率86%,表征谱图如图5,结构式如下:



[0125] 对比例2

[0126] 将30.0g (4.4mmol) 的全氟聚醚醇(重均分子量4500,平均聚合度为26.2),按照对比例1中第(1)步制得全氟聚醚烯丙基醚,再按照实施例1中第(3)到(5)步进行反应,得

23.6g的抗指纹剂,总收率76.5% (指以全氟聚醚醇为起始反应物的所有反应的收率),表征谱图如6,结构式如下:



[0128] 上述实施例及对比例制得的抗指纹剂的溶解性能如表1所示。

[0129] 表1各种抗指纹剂的溶解性能结果

[0130]

	HFE-7100: 二氯甲烷 =1:6	HFE-7100: 二氯甲烷 =1:5	HFE-7100: 环己烷=2:3	HFE-7200: 乙酸乙酯 =3:1	HFE-7200: 丙酮=1:2	HFX: 环己 烷=5:1
实施例 1	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
实施例 2	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
实施例 7	不溶	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
对比例 1	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
对比例 2	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶

[0131] 注:表中各溶剂的比例为体积比

[0132] 表1中溶解性能的测试方法为:

[0133] 将本发明的实施例或对比例的抗指纹剂使用表1中的溶剂进行稀释,配成质量浓度为20%的抗指纹剂稀释液。

[0134] 表1的结果显示,本发明的抗指纹剂可以用含氟溶剂和常规有机溶剂组成的混合溶剂溶解,其中含氟溶剂和常规有机溶剂的体积比为1:5~5:1;优选地,所述含氟溶剂为甲基九氟丁醚(HFE-7100)、甲基九氟乙醚(HFE-7200)、间二三氟甲苯(HFX)中的任意一种;所述的常规有机溶剂为二氯甲烷、丙酮、乙酸乙酯、环己烷中的任意一种。

[0135] 上述实施例及对比例制得的抗指纹剂的性能如表2所示。

[0136] 表2各种抗指纹剂的性能表征结果(表中平均聚合度指全氟聚醚醇的聚合度)

	平均聚合度	含硅氧烷单元A数量	水接触角	正十六烷接触角	油笔耐污性能	3000次摩擦后水接触角	5000次摩擦后水接触角
[0137] 实施例 1	26.2	2	116°	72°	A 级	106°	103°
实施例 2	26.2	4	115°	71°	A 级	107°	105°
实施例 3	11.5	2	112°	71°	A 级	104°	101°
实施例 7	26.2	8	115°	69°	A 级	109°	106°
对比例 1	11.5	--	111°	65°	B 级	76°	36°
对比例 2	26.2	1	115°	68°	A 级	81°	45°

[0138] 表2中性能的测试方法：

[0139] 将实施例或对比例的抗指纹剂使用3M的HFE-7100与环己烷的混合溶剂(HFE-7100与环己烷的体积比为1:3)进行稀释,配成质量浓度为0.5%的稀释液。玻璃基材预先使用食人鱼洗液清洗,水洗风干后待用。将预处理之后的载玻片浸泡在稀释的抗指纹液中,浸泡5min之后取出,在150℃烘箱中干燥30min,冷却至室温后的玻璃直接进行后续的性能检测。

[0140] (1) 接触角测试:使用接触角测试仪测量水和正十六烷的接触角。在室温下进行测量,将待测手机触屏玻璃样品平铺在接触角测定仪的水平平台上并固定,且液滴尺寸为5 μ L。

[0141] (2) 油笔耐污性能测试

[0142] 使用市售的油墨笔在手机玻璃屏的固化薄膜表面上绘制蓝色线。根据蓝色油墨收缩情况评价其耐污能力高低。评判标准如下:

[0143] C级-不收缩,成线,

[0144] B级-收缩成虚线,

[0145] A级-收缩成点。

[0146] (3) 耐摩擦性能测试

[0147] 在钢丝绒耐摩擦试验机上用#0000号钢丝绒以负载为1kg进行耐摩擦测试,摩擦距离为5cm,往复摩擦处理3000~5000次,摩擦频率55次/分钟,摩擦处理后再进行接触角测试。

[0148] 从表2的数据可看出,本发明的抗指纹剂具有优异的抗摩擦性能。在本发明抗指纹剂化合物的优选范围内,当在同一聚合度下,抗指纹剂中含的硅氧烷基团越多,耐摩擦性能越好。当硅氧烷支链数量相同时,全氟聚醚的聚合度越大,初始接触角越大,防水防油性能越好。

[0149] 以上仅列举了本发明的化合物对玻璃的改性,但本发明对基材类型并不做限制,本发明还可用于陶瓷、塑料等其它材质的表面改性。

[0150] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。

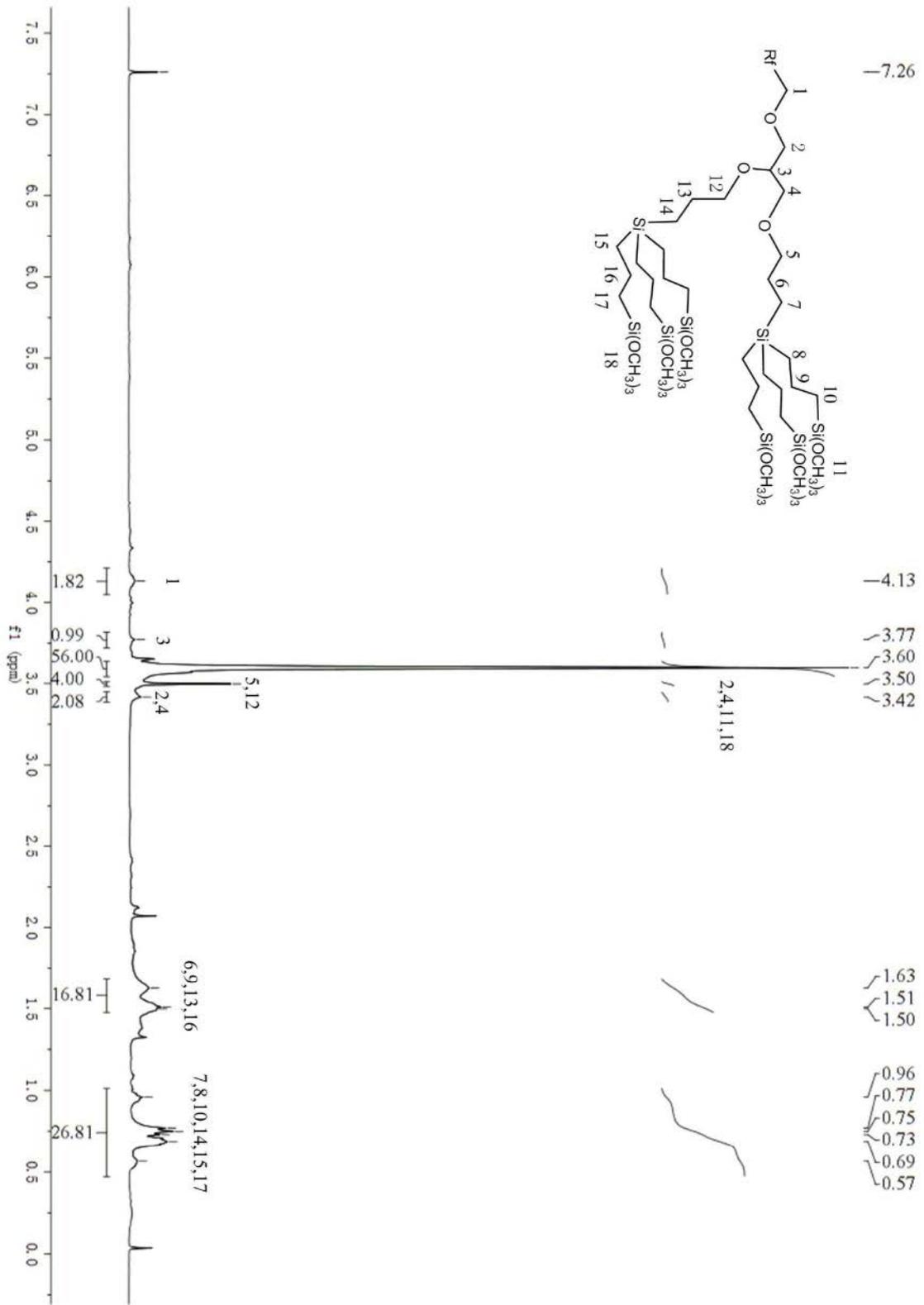


图1

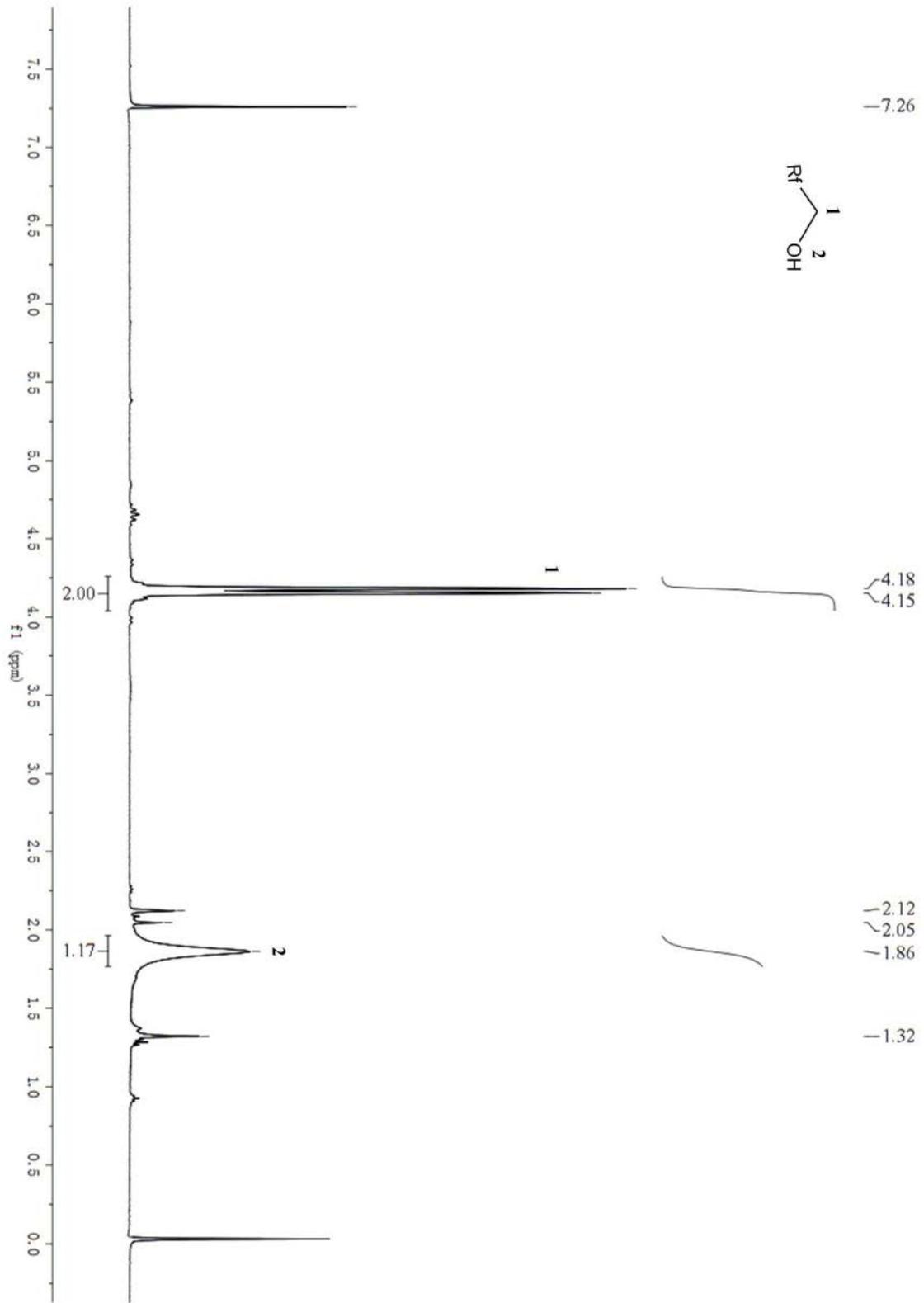


图2

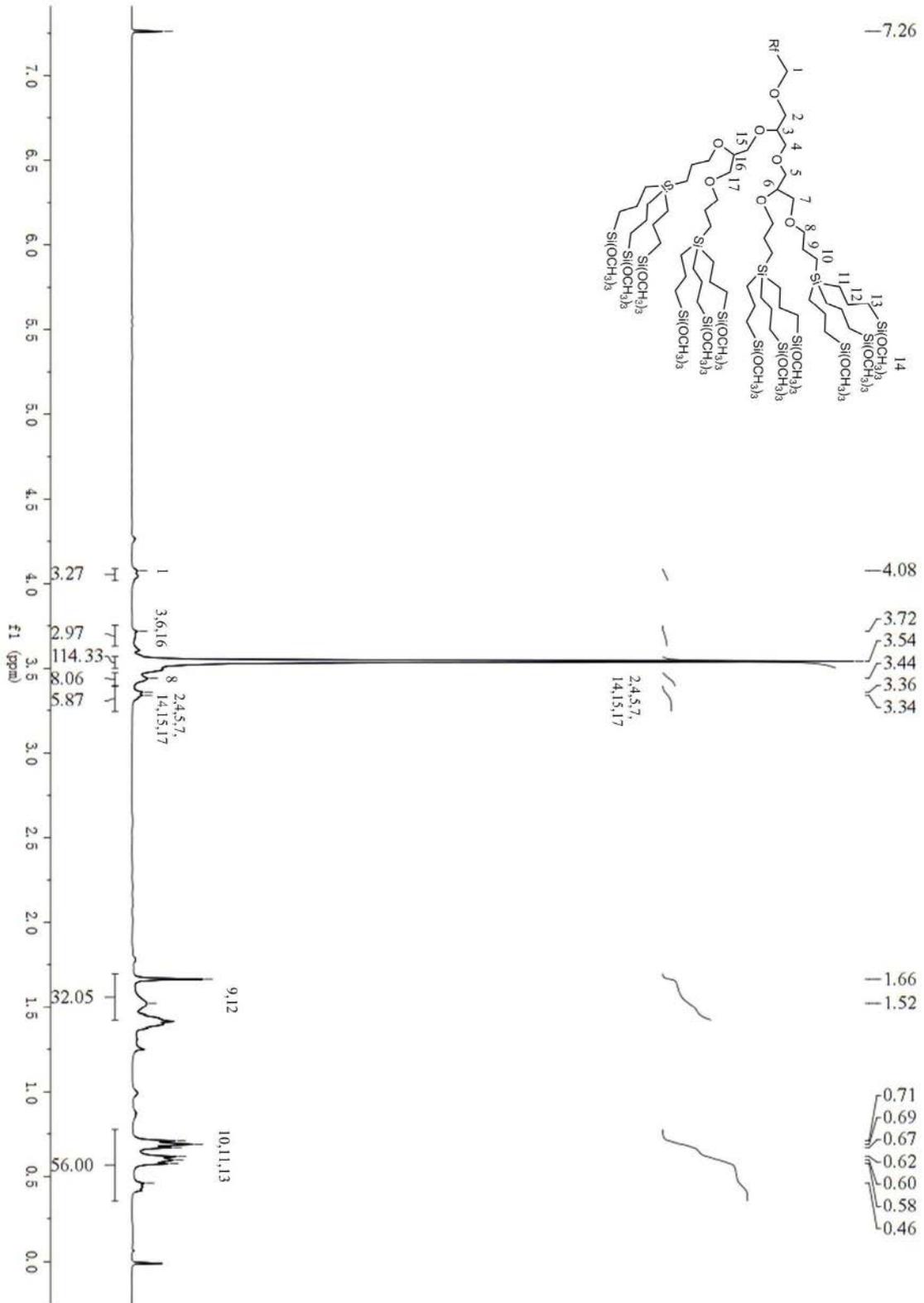


图3

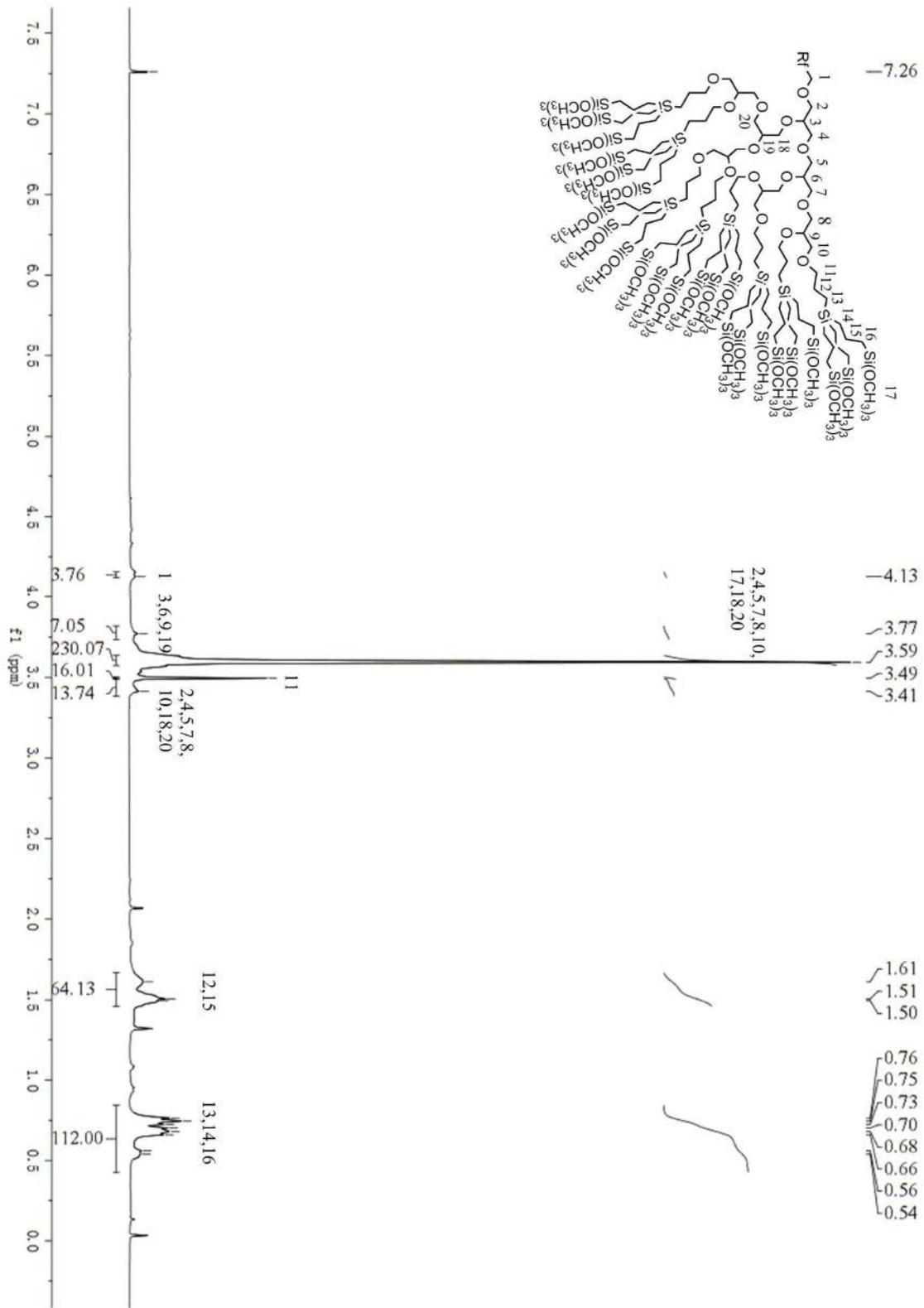


图4

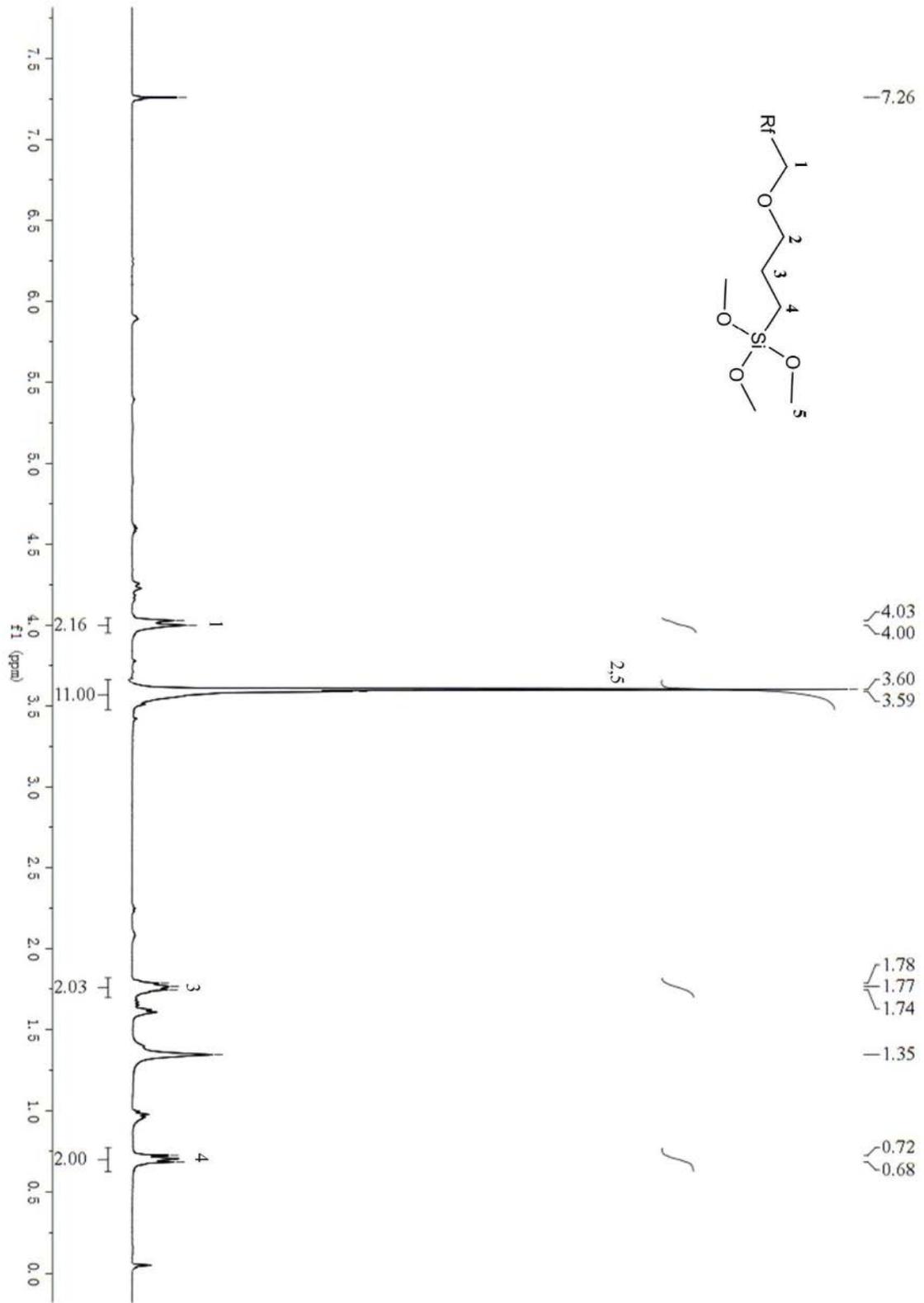


图5

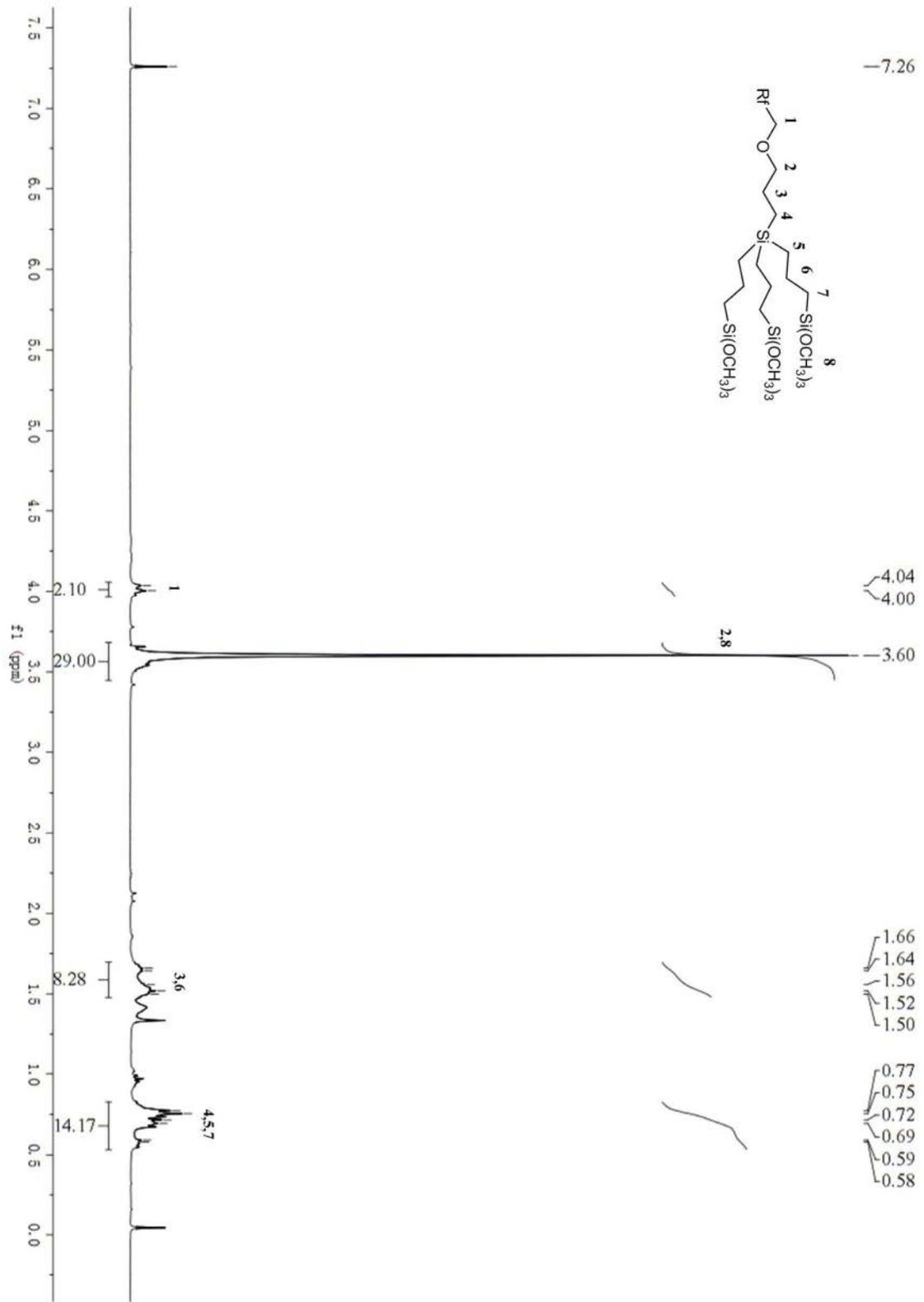


图6