



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115698189 A

(43) 申请公布日 2023.02.03

(21) 申请号 202180043290.6

(22) 申请日 2021.06.28

(30) 优先权数据

2020-113209 2020.06.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.12.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/024354 2021.06.28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/004654 JA 2022.01.06

(71) 申请人 AGC清美化学股份有限公司

地址 日本神奈川县

(72) 发明人 天野良治

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司 31100

专利代理师 胡焯 张佳鑫

(51) Int.Cl.

C08L 101/00 (2006.01)

C08F 220/22 (2006.01)

C08L 33/16 (2006.01)

C08L 33/26 (2006.01)

权利要求书2页 说明书21页

(54) 发明名称

热塑性树脂组合物、成形物、以及成形物的
制造方法

(57) 摘要

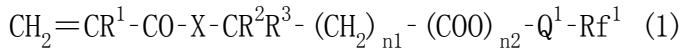
本发明的目的是提供可获得具有良好的拒水性及亲油性的成形物的热塑性树脂组合物。本发明的热塑性树脂组合物是包含热塑性树脂和含氟共聚物的热塑性树脂组合物，含氟共聚物包含基于以特定式表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元、基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元、和基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元，含氟共聚物的热分解温度在250℃以上，含氟共聚物的含量在热塑性树脂和含氟共聚物的合计含量中的10质量%以下。

1. 一种热塑性树脂组合物,其是包含热塑性树脂和含氟共聚物的热塑性树脂组合物,其中,

所述含氟共聚物包含基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元、基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元、和基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元,

所述含氟共聚物的热分解温度在250℃以上,

所述含氟共聚物的含量在所述热塑性树脂和所述含氟共聚物的合计含量中的10质量%以下,



式(1)中:

R¹表示氢原子或者甲基;

X表示-O-或-NR⁴-;

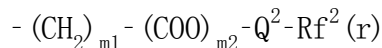
R²、R³以及R⁴相互独立地表示氢原子、碳数1~3的烷基、或下式(r)所表示的基团;

Q¹表示单键或二价连接基团;

Rf¹表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基;

n1表示0~4的整数;以及,

n2表示0或1;



式(r)中:

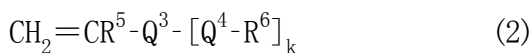
Q²表示单键或二价连接基团;

Rf²表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基;

m1表示0~4的整数;以及,

m2表示0或1。

2. 如权利要求1所述的热塑性树脂组合物,其中,所述非氟单体是式(2)所表示的化合物,



式(2)中:

R⁵表示氢原子或碳数1~3的烷基;

Q³表示单键、-COO-、-CONH-或-CON<;

Q⁴表示单键或二价连接基团;

R⁶表示氢原子、OH基、碳数1~30的链状烷基、环状烷基、环状醚基或芳环;以及,

Q³为单键、-COO-或-CONH-时,k为1,Q³为-CON<时,k为2。

3. 如权利要求1或2所述的热塑性树脂组合物,其中,所述1分子中具有2个以上巯基的化合物1分子中具有2个以上式(3)所表示的基团,



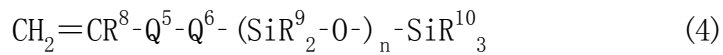
式(3)中:

a表示0~2的整数;

b表示0或1;

R⁷表示碳数1或2的烷基。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的热塑性树脂组合物,其中,所述具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯类化合物是下式(4)所表示的化合物,



式(4)中:

R⁸表示氢原子或甲基;

Q⁵表示-COO-或-CONH-;

Q⁶表示单键或二价连接基团;

R⁹、R¹⁰分别独立地表示烷基;以及,

n表示2以上。

5. 一种成形物,其是将权利要求1~4中任一项所述的热塑性树脂组合物加热成形而得的成形物。

6. 如权利要求5所述的成形物,其通过选自挤出成形、注塑成形以及吹塑成形的任一种成形方法进行加热成形而得。

7. 一种成形物的制造方法,具备将权利要求1~4中任一项所述的热塑性树脂组合物加热成形的工序。

8. 如权利要求7所述的制造方法,其中,所述加热成形的工序中,通过选自挤出成形、注塑成形以及吹塑成形的任一种成形方法进行加热成形。

热塑性树脂组合物、成形物、以及成形物的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及热塑性树脂组合物、成形物、以及成形物的制造方法。

背景技术

[0002] 以往已知为了对成形物表面赋予拒水拒油性而对表面实施氟处理的技术,例如可例举对成形物的表面实施的浸渍处理以及涂布处理。

[0003] 但是,在对成形物的表面实施氟处理的方法中,存在拒水拒油功能的持续性弱、拒水拒油功能由于反复使用而下降的问题。

[0004] 针对该问题,例如专利文献1中记载了包含热塑性树脂和特定的含氟聚合物的树脂组合物、以及由该树脂组合物成形而得的成形物。专利文献1中记载的技术是通过在成形加工前的阶段中向树脂中加入氟化合物进行熔融混炼、使氟成分在成形后表面上偏析而赋予持续性的拒水拒油性性能的技术。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本专利特开2006-037085号公报

发明内容

[0008] 发明所要解决的技术问题

[0009] 对于这种成形物表面,有时要求其具备防污性、脱模性、拒水性、亲油性等性能。

[0010] 本发明人发现,专利文献1记载的树脂组合物成形而得的成形物有时亲油性较差。

[0011] 另一方面,有机硅(聚硅氧烷树脂)具备防污性、脱模性、拒水性、亲油性等多种性能,是工业领域中非常有用的化合物,如果能够简便地赋予这些性能,则可用于各种用途。

[0012] 但是,如果只是在成形加工前的阶段中简单地加入有机硅进行熔融混合、而不是大量加入有机硅,推测仍难以呈现出有机硅带来的有利点。

[0013] 因此,本发明的课题在于提供可得到具有良好的拒水性和亲油性的成形物的热塑性树脂组合物。

[0014] 此外,本发明的课题还在于提供具有良好的拒水性及亲油性的成形物及其制造方法。

[0015] 解决技术问题所采用的技术方案

[0016] 本发明人为了解决上述课题进行认真研究,发现如果采用包含热塑性树脂和作为重复单元包含基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元的特定含氟共聚物、且含氟共聚物的含量在特定范围内的热塑性树脂组合物,则可得到具有良好的拒水性和亲油性的成形物,从而完成了本发明。

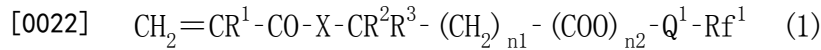
[0017] 即,本发明人发现通过以下的构成可解决上述课题。

[0018] [1]一种热塑性树脂组合物,其是包含热塑性树脂和含氟共聚物的热塑性树脂组合物,其中,

[0019] 所述含氟共聚物包含基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元、基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸基类化合物的重复单元、和基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元,

[0020] 所述含氟共聚物的热分解温度在250℃以上,

[0021] 所述含氟共聚物的含量在所述热塑性树脂和所述含氟共聚物的合计含量中的10质量%以下,



[0023] 式(1)中:

[0024] R^1 表示氢原子或者甲基;

[0025] X表示-O-或-NR⁴-;

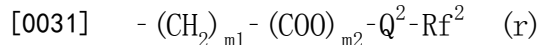
[0026] R^2 、 R^3 以及 R^4 相互独立地表示氢原子、碳数1~3的烷基、或下式(r)所表示的基团;

[0027] Q^1 表示单键或二价连接基团;

[0028] Rf^1 表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基;

[0029] $n1$ 表示0~4的整数;以及,

[0030] $n2$ 表示0或1。



[0032] 式(r)中:

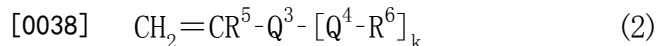
[0033] Q^2 表示单键或二价连接基团;

[0034] Rf^2 表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基;

[0035] $m1$ 表示0~4的整数;以及,

[0036] $m2$ 表示0或1。

[0037] [2]如[1]所述的热塑性树脂组合物,其中,所述非氟单体是式(2)所表示的化合物。



[0039] 式(2)中:

[0040] R^5 表示氢原子或碳数1~3的烷基;

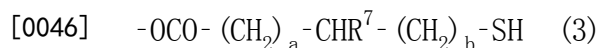
[0041] Q^3 表示单键、-COO-、-CONH-或-CON<;

[0042] Q^4 表示单键或二价连接基团;

[0043] R^6 表示氢原子、OH基、碳数1~30的链状烷基、环状烷基、环状醚基或芳环;以及,

[0044] Q^3 为单键、-COO-或-CONH-时, k 为1, Q^3 为-CON<时, k 为2。

[0045] [3]如[1]或[2]所述的热塑性树脂组合物,其中,所述1分子中具有2个以上巯基的化合物1分子中具有2个以上式(3)所表示的基团。



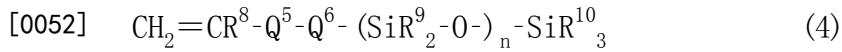
[0047] 式(3)中:

[0048] a 表示0~2的整数;

[0049] b 表示0或1;

[0050] R^7 表示碳数1或2的烷基。

[0051] [4]如[1]~[3]中任一项所述的热塑性树脂组合物,其中,所述具有有机硅的(甲基)丙烯酸基类化合物是下式(4)所表示的化合物。



[0053] 式(4)中:

[0054] R^8 表示氢原子或甲基;

[0055] Q^5 表示 $-\text{COO}-$ 或 $-\text{CONH}-$;

[0056] Q^6 表示单键或二价连接基团;

[0057] R^9 、 R^{10} 分别独立地表示烃基;以及,

[0058] n 表示2以上。

[0059] [5]一种成形物,其是将上述[1]~[4]中任一项所述的热塑性树脂组合物加热成形而得的成形物。

[0060] [6]如[5]所述的成形物,其通过选自挤出成形、注塑成形以及吹塑成形的任一种成形方法进行加热成形而得。

[0061] [7]一种成形物的制造方法,具备将上述[1]~[4]中任一项所述的热塑性树脂组合物加热成形的工序。

[0062] [8]如[7]所述的制造方法,其中,所述加热成形的工序中,通过选自挤出成形、注塑成形以及吹塑成形的任一种成形方法进行加热成形。

[0063] 发明的效果

[0064] 通过采用本发明,能够提供可得到具有良好的拒水性和亲油性的成形物的热塑性树脂组合物。

[0065] 此外,本发明可提供具有良好的拒水性和亲油性的成形物及其制造方法。

具体实施方式

[0066] (使用“~”表示的范围)

[0067] 本说明书中,在使用“~”表示的范围中,“~”的两端包括在其范围内。例如,“A~B”所表示的范围中包括“A”以及“B”。

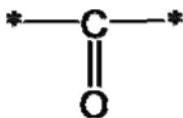
[0068] ((甲基)丙烯酸)

[0069] 此外,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”包含“丙烯酸”以及“甲基丙烯酸”,相同地,“(甲基)丙烯酸酯”包含“丙烯酸酯”以及“甲基丙烯酸酯”。“(甲基)丙烯酰基”包含“丙烯酰基”以及“甲基丙烯酰基”

[0070] ($-\text{CO}-$)

[0071] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(羰基)记作“ $-\text{CO}-$ ”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

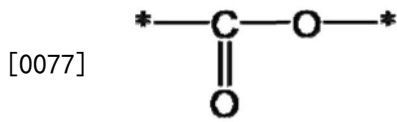
[0072] [化1]



[0074] ($-\text{COO}-$)

[0075] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(酯键)记作“ $-\text{COO}-$ ”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

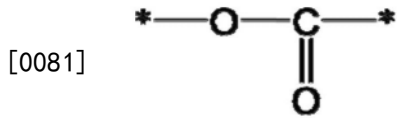
[0076] [化2]



[0078] (-OCO-)

[0079] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(酯键)记作“-OCO-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

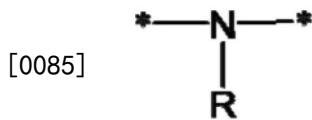
[0080] [化3]



[0082] (-N(R)-)

[0083] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(亚氨基)记作“-N(R)-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点,“R”表示氢原子或1价基团。

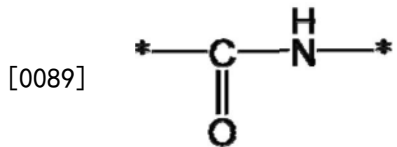
[0084] [化4]



[0086] (-CONH-)

[0087] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(酰胺键)记作“-CONH-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

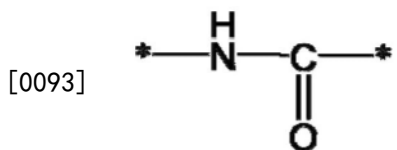
[0088] [化5]



[0090] (-NHCO-)

[0091] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团(酰胺键)记作“-NHCO-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

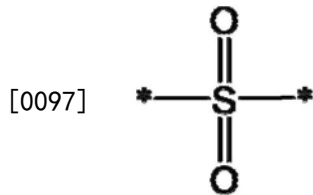
[0092] [化6]



[0094] (-SO₂-)

[0095] 本发明中,将下述化学式所表示的二价连接基团(磺酰基)记作“-SO₂-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

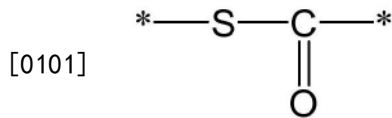
[0096] [化7]



[0098] (-SCO-)

[0099] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团记作“-SCO-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

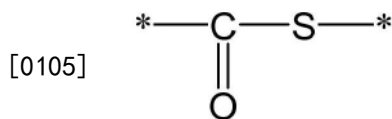
[0100] [化8]



[0102] (-COS-)

[0103] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团记作“-COS-”。其中,下式中“*”表示与其它原子或原子团的键合点。

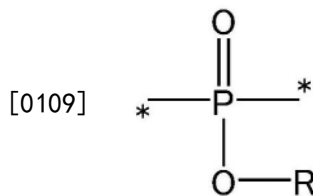
[0104] [化9]



[0106] (-PO(OR)-, -P(=O)(OR)-)

[0107] 本发明中,将下式所表示的二价连接基团记作“-PO(OR)-”或“-P(=O)(OR)-”。其中,下式中“*”以及“R”表示与其它原子或原子团的键合点,“R”表示1价基团。

[0108] [化10]



[0110] [热塑性树脂组合物]

[0111] 本发明的热塑性树脂组合物(本发明的组合物)是包含热塑性树脂和含氟共聚物的热塑性树脂组合物,其中,所述含氟共聚物包含基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元、基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元、和基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元,所述含氟共聚物的热分解温度在250℃以上,所述含氟共聚物的含量在所述热塑性树脂和所述含氟共聚物的合计含量中的10质量%以下。

[0112] 本发明的组合物中所包含的含氟共聚物作为重复单元具备基于式(1)所表示的化合物的重复单元(所述重复单元具有易使含氟共聚物在成形物表面偏析的性质)、以及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元(所述重复单元具有拒水性及亲油性良好的性质)等。

[0113] 采用本发明的组合物所形成的本发明的成形物中,认为基于式(1)所表示的化合

物的重复单元使得所述含氟共聚物很快在成形物表面偏析,藉由该偏析,含氟共聚物中所包含的基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸基类化合物的重复单元也能够存在于成形物的表面,因此能够高效地呈现出拒水性及亲油性。

[0114] 因此,相较于添加不具备基于式(1)所表示的化合物的重复单元的有机硅的情况,能够期待本发明的组合物以低浓度呈现效果。

[0115] 本说明书中,“本发明的效果更佳”是指所得成形物的拒水性及/或亲油性更好。

[0116] 以下,对本发明的组合物所含的各成分进行说明。

[0117] <热塑性树脂>

[0118] 对热塑性树脂没有特别限定,作为具体例,可例举尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚氯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸甲酯树脂、聚酯树脂、聚甲醛树脂、聚苯乙烯树脂、聚苯醚树脂、聚氨酯树脂、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯树脂(ABS)以及含氟树脂(以上的含氟共聚物除外)。

[0119] 作为用于本发明的热塑性树脂组合物的热塑性树脂,例如优选选自尼龙树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯树脂、聚碳酸酯树脂、聚苯醚树脂、丙烯腈·丁二烯·苯乙烯树脂(ABS)以及PET树脂(聚对苯二甲酸乙二醇酯)的至少1种热塑性树脂,更优选选自聚乙烯树脂、聚丙烯树脂及聚碳酸酯树脂的至少1种热塑性树脂。

[0120] 本发明的热塑性树脂组合物中,热塑性树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0121] <含氟共聚物>

[0122] 含氟共聚物包含基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元、基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸基类化合物的重复单元和基于1分子中具有2个以上疏基的化合物的重复单元。

[0123] 《基于式(1)所表示的化合物的重复单元》

[0124] 下面对式(1)所表示的化合物进行说明。

[0125] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{CO}-\text{X}-\text{CR}^2\text{R}^3-(\text{CH}_2)_{n1}-(\text{COO})_{n2}-\text{Q}^1-\text{Rf}^1$ (1)

[0126] 式(1)中的符号的含义如下所述。

[0127] • R^1

[0128] R^1 表示氢原子或甲基,优选甲基。

[0129] • X

[0130] X表示-O-或-NR⁴-,优选-O-。

[0131] • $\text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4$

[0132] R^2, R^3 以及 R^4 相互独立地表示氢原子、碳数1~3的烷基、或下式(r)所表示的基团。后面将会对式(r)所表示的基团进行说明。

[0133] • Q^1

[0134] Q^1 表示单键或二价连接基团。

[0135] 作为上述二价连接基团,可例举碳数为1~10的亚烷基、碳数为2~10的亚链烯基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元环的二价脂环基团、5或6元的杂亚芳基、-X¹-、-X¹-X²-、-Z¹-X¹-、-X¹-Z¹-X²-、-Z¹-X¹-X²-、-Z¹-X¹-Z²-X²-、以及这些基团中的2个以上组合而成的二价基团。此处,在将多个环基团组合而成的二价基团中,2个单环也可进行缩合。

[0136] 在上述 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-$ 、 $-X^1-Z^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-X^2-$ 以及 $-Z^1-X^1-Z^2-X^2-$ 中，

[0137] X^1 以及 X^2 ：分别独立地表示选自碳数为1~10的亚烷基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元的二价脂环基团、5元或6元的杂亚芳基、6元的亚芳基、和4~6元的二价脂环基团以及5元或6元的杂亚芳基中的2个以上组合而成的、2个以上的单环可进行缩合的二价基团的二价基团，

[0138] Z^1 以及 Z^2 ：分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(OR^1)-$ 、 $-N(R^1)-COO-$ 、 $-COO-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-CO-$ 、 $-CO-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-SO_2-$ 、 $-SO_2-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-PO(OR^2)-$ 、以及 $-PO(OR^2)-N(R^1)-$ 的二价基团，在上式中， R^1 以及 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。

[0139] 上述 Q^1 优选二价连接基团，更优选碳数1~10的亚烷基。

[0140] • Rf^1

[0141] Rf^1 表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基，可以是直链状，也可以是支链状，优选直链状。

[0142] 碳数1~6的多氟烷基的例子有 $-CF_3$ 、 $-CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2CF_2CF_2CF_3$ 、 $-CF_2CF(CF_3)_2$ 、 $-C(CF_3)_3$ 、 $-(CF_2)_4CF_3$ 、 $-(CF_2)_2CF(CF_3)_2$ 、 $-CF_2C(CF_3)_3$ 、 $-CF(CF_3)CF_2CF_2CF_3$ 、 $-(CF_2)_5CF_3$ 、以及 $-(CF_2)_3CF(CF_3)_2$ ，但不限于此。

[0143] Rf^1 优选 $-(CF_2)_3CF_3$ 或 $-(CF_2)_5CF_3$ ，更优选 $-(CF_2)_5CF_3$ 。

[0144] • $n1$ 、 $n2$

[0145] $n1$ 表示0~4的整数。

[0146] $n2$ 表示0或1。

[0147] 以下，对式(1)中作为 R^2 、 R^3 以及 R^4 的式(r)所表示的基团进行说明。

[0148] $-(CH_2)_{m1}-(COO)_{m2}-Q^2-Rf^2(r)$

[0149] 式(r)中的符号的含义如下所述。

[0150] • Q^2

[0151] Q^2 表示单键或二价连接基团。

[0152] 作为上述二价连接基团，可例举碳数为1~10的亚烷基、碳数为2~10的亚链烯基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元环的二价脂环基团、5或6元的杂亚芳基、 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-$ 、 $-X^1-Z^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-Z^2-X^2-$ 、以及这些基团中的2个以上组合而成的二价基团。此处，在多个环基团组合而成的二价基团中，2个单环也可进行缩合。

[0153] 在上述 $-X^1-$ 、 $-X^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-$ 、 $-X^1-Z^1-X^2-$ 、 $-Z^1-X^1-X^2-$ 以及 $-Z^1-X^1-Z^2-X^2-$ 中，

[0154] X^1 以及 X^2 ：分别独立地表示选自碳数为1~10的亚烷基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元的二价脂环基团、5元或6元的杂亚芳基、6元的亚芳基、和4~6元的二价脂环基团以及5元或6元的杂亚芳基中的2个以上组合而成的、2个以上的单环可进行缩合的二价基团的二价基团，

[0155] Z^1 以及 Z^2 ：分别独立地表示选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-COS-$ 、 $-SCO-$ 、 $-N(R^1)-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-PO(OR^1)-$ 、 $-N(R^1)-COO-$ 、 $-COO-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-CO-$ 、 $-CO-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-SO_2-$ 、 $-SO_2-N(R^1)-$ 、 $-N(R^1)-PO(OR^2)-$ 、以及 $-PO(OR^2)-N(R^1)-$ 的二价基团，在上式中， R^1 以及 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。

[0156] 上述 Q^2 优选二价连接基团，更优选碳数1~10的亚烷基。

[0157] • Rf²

[0158] Rf²表示碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基,可以是直链状,也可以是支链状,优选直链状。

[0159] 碳数1~6的多氟烷基的例子如Rf¹中所记载的那些。

[0160] Rf²优选-(CF₂)₃CF₃或-(CF₂)₅CF₃,更优选-(CF₂)₅CF₃。

[0161] • m1、m2

[0162] m1表示0~4的整数。

[0163] m2表示0或1。

[0164] (式(1)所表示的化合物的具体例)

[0165] 以下揭示了式(1)所表示的化合物的具体例,但不限于此。

[0166] CH₂=CH-COO-CH₂-(CF₂)₅CF₃

[0167] CH₂=C(CH₃)-COO-CH₂-(CF₂)₅CF₃

[0168] CH₂=CH-COO-(CH₂)₂-(CF₂)₃CF(CF₃)₂

[0169] CH₂=C(CH₃)-COO-(CH₂)₂-(CF₂)₃CF₃

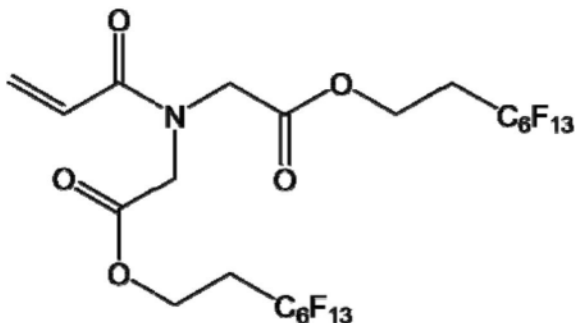
[0170] CH₂=C(CH₃)-COO-CH₂CH₂-(CF₂)₅CF₃

[0171] CH₂=CH-COO-CH₂CH₂-(CF₂)₅CF₃

[0172] CH₂=CH-COO-(CH₂)₂-(CF₂)₃CF₃

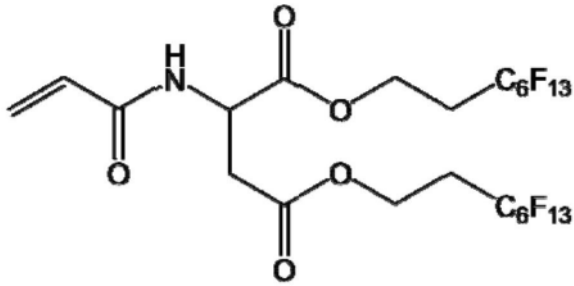
[0173] CH₂=CH-COO-(CH₂)₂-CF₂CF₃

[0174] [化11]

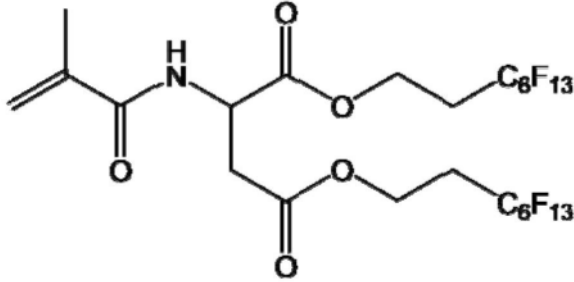


[0175]

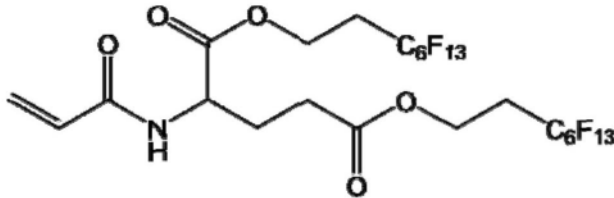
[0176] [化12]



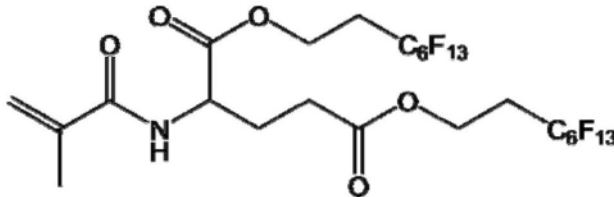
[0177]



[0178] [化13]



[0179]



[0180] 从本发明的效果更佳的角度考虑,式(1)所表示的化合物优选包含C6FMA:CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂(CF₂)₅CF₃和/或双(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)=N-甲基丙烯酰天冬氨酸酯(ASP),更优选包含C6FMA。

[0181] 《基于非氟单体的重复单元》

[0182] 下面对非氟单体进行说明。

[0183] 本发明中,非氟单体不含氟原子。另外,非氟单体不包含后述的具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物。另外,非氟单体不包含后述的1分子具有2个以上巯基的化合物。

[0184] 非氟单体与式(1)所表示的化合物等共聚。

[0185] 作为与式(1)所表示的化合物等共聚的基团,非氟单体优选具有例如下式(X)表示的基团。

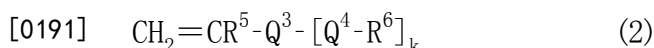
[0186] CH₂=CR⁵¹- (X)

[0187] 上式(X)中的符号的含义如下所述。

[0188] • R⁵¹

[0189] R⁵¹表示氢原子或烃基。优选氢原子或甲基,更优选甲基。

[0190] 对非氟单体没有特别限定,优选以式(2)所表示的化合物。



[0192] 式(2)中的符号的含义如下所述。

[0193] • R^5

[0194] R^5 表示氢原子或碳数1~3的烷基,优选氢原子或甲基,更优选甲基。

[0195] • Q^3

[0196] Q^3 表示单键、-COO-、-CONH-或-CON<,优选-COO-或-CONH-,更优选-COO-。

[0197] • Q^4

[0198] Q^4 表示单键或二价连接基团。

[0199] 作为上述二价连接基团,可例举碳数为1~10的亚烷基、碳数为2~10的亚链烯基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元环的二价脂环基团、5元或6元的杂亚芳基、- X^1 -、- X^1-X^2 -、- Z^1-X^1 -、- $\text{X}^1-\text{Z}^1-\text{X}^2$ -、- $\text{Z}^1-\text{X}^1-\text{X}^2$ -、- $\text{Z}^1-\text{X}^1-\text{Z}^2-\text{X}^2$ -、以及这些基团中的2个以上组合而成的二价基团。此处,在多个环基团组合而成的二价基团中,2个单环也可进行缩合。

[0200] 在上述- X^1 -、- X^1-X^2 -、- Z^1-X^1 -、- $\text{X}^1-\text{Z}^1-\text{X}^2$ -、- $\text{Z}^1-\text{X}^1-\text{X}^2$ -以及- $\text{Z}^1-\text{X}^1-\text{Z}^2-\text{X}^2$ -中,

[0201] X^1 以及 X^2 :分别独立地表示选自碳数为1~10的亚烷基、碳数为1~10的氧亚烷基、6元的亚芳基、4~6元的二价脂环基团、5元或6元的杂亚芳基、6元的亚芳基、和4~6元的二价脂环基团以及5元或6元的杂亚芳基中的2个以上组合而成的、2个以上的单环可进行缩合的二价基团的二价基团,

[0202] Z^1 以及 Z^2 :分别独立地表示选自-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-COS-、-SCO-、-N(R^1)-、-SO₂-、-PO(OR¹)-、-N(R^1)-COO-、-COO-N(R^1)-、-N(R^1)-CO-、-CO-N(R^1)-、-N(R^1)-SO₂-、-SO₂-N(R^1)-、-N(R^1)-PO(OR²)-、以及-PO(OR²)-N(R^1)-的二价基团,在上式中, R^1 以及 R^2 分别独立地表示氢原子或碳数1~3的烷基。

[0203] 上述 Q^4 优选二价连接基团。作为所述二价连接基团,更具体可例举亚甲基、-C₂₂H₄₄-这样的亚烷基,聚氧亚烷基。

[0204] Q^4 为聚氧亚烷基时非氟单体的分子量(重均分子量或数均分子量)可用GPC(凝胶渗透色谱)来测定。

[0205] • R^6

[0206] R^6 表示氢原子、OH基、碳数1~30的链状烷基、环状烷基、环状醚基或芳环。

[0207] 碳数1~30的链状烷基可以是直链状,也可以是支链状。

[0208] 环状醚基是指具有环状烃基的1个以上的碳被氧取代的结构的醚基。作为环状醚基,可例举3~6元环的醚基。具体可例举氧杂环丁烷基、四氢呋喃基、四氢吡喃基等。

[0209] 本说明书中,环状烷基、环状醚基及芳环有时统称为“环状结构”。

[0210] • k

[0211] Q^3 为单键、-COO-或-CONH-时,k为1, Q^3 为-CON<时,k为2。 Q^3 为-CON<时,2个[Q^4-R^6]分别与-CON<中的氮原子键合。k为2时,2个 Q^4 可以相同也可以不同。 R^6 同样如此。

[0212] (非氟单体的具体例)

[0213] 作为非氟单体的具体例,可例举(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-癸基-1-十四烷基酯等具有链状烷基的(甲基)丙烯酸酯化合物,(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠基酯等具有环状结构的化合物,聚乙二醇单甲基丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯,甲氧基聚乙二醇甲基

丙烯酸酯等烷氧基聚氧亚烷基二醇单(甲基)丙烯酸酯, N,N-二乙基丙烯酰胺等烷基丙烯酰胺。所述烷基丙烯酰胺包含N-烷基酰胺及N,N-二烷基酰胺。

[0214] 从本发明的效果更佳、与热塑性树脂(例如聚丙烯树脂)的相容性更佳的角度考虑, 非氟单体优选包含R⁶为链状烷基的化合物, 更优选包含选自(甲基)丙烯酸硬脂基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸2-癸基-1-十四烷基酯的至少1种。

[0215] 从本发明的效果更佳、与热塑性树脂(例如聚丙烯树脂、聚碳酸酯树脂)的相容性更佳的角度考虑, 非氟单体优选包含R⁶为链状烷基的化合物和/或R⁶具有环状结构的化合物(上述情况下, R⁶为链状烷基的化合物在式(2)中的[Q⁴-R⁶]中不具备环状结构), 更优选包含R⁶为链状烷基的化合物和/或(甲基)丙烯酸二十二烷基酯或(甲基)丙烯酸四氢糠基酯, 进一步优选包含R⁶为链状烷基的化合物及(甲基)丙烯酸二十二烷基酯或(甲基)丙烯酸四氢糠基酯。

[0216] 《基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元》

[0217] 下面对具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物进行说明。

[0218] 具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物是具备作为有机硅的基于硅氧烷键(硅和氧交替键合)的骨架和(甲基)丙烯酰基(CH₂=CH-CO-或CH₂=CCH₃-CO-)的化合物。

[0219] • (甲基)丙烯酰基类化合物所具有的有机硅

[0220] 具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物作为其优选例, 可例举具有有机硅和(甲基)丙烯酰基各1个的化合物。

[0221] 具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物与上式(1)所表示的化合物等共聚。

[0222] 所述(甲基)丙烯酰基类化合物所具有的有机硅例如可以-(Si-O)_n-表示, n为2以上。硅氧烷的重复单元n可根据后述的具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的数均分子量及结构等适当确定(作为(Si-O)的重复单元数的n, 下同)。

[0223] 作为所述有机硅, 例如可例举聚有机硅氧烷。聚有机硅氧烷中, 对于与硅原子键合的烃基没有特别限定。例如可例举脂族烃基(直链状、支链状或环状)、芳族烃基或它们的组合。

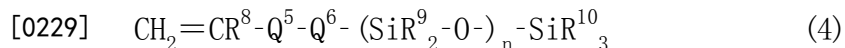
[0224] 作为所述聚有机硅氧烷, 例如可例举聚二烷基硅氧烷。聚二烷基硅氧烷中, 对于与硅原子键合的烷基没有特别限定。作为所述聚有机硅氧烷, 具体例如可例举聚二甲基硅氧烷。

[0225] 作为所述(甲基)丙烯酰基类化合物所具有的有机硅, 例如可例举以-(SiR⁹₂-O)_n-SiR¹⁰₃所表示的结构。

[0226] 所述-(SiR⁹₂-O)_n-SiR¹⁰₃中, R⁹、R¹⁰分别独立地表示烃基, n为2以上。烃基与以上聚有机硅氧烷中所述的与硅原子键合的烃基相同。

[0227] 具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物中, 有机硅和(甲基)丙烯酰基可直接键合或介由有机基团键合。对于所述有机基团没有特别限定。例如, 可例举亚烷基、基于氧原子或氮原子和亚烷基的组合的连接基团。

[0228] 从本发明的效果更佳的角度考虑, 所述具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物优选为下式(4)表示的化合物。



[0230] 式(4)中的符号的含义如下所述。

- [0231] • R⁸
- [0232] R⁸表示氢原子或甲基；
- [0233] • Q⁵
- [0234] Q⁵表示-COO-或-CONH-；
- [0235] • Q⁶
- [0236] Q⁶表示单键或二价连接基团。作为二价连接基团，例如可例举亚烷基。
- [0237] • R⁹、R¹⁰
- [0238] R⁹、R¹⁰分别独立地表示烃基。作为烃基，可例举脂族烃基（直链状、支链状或环状）、芳族烃基或它们的组合。作为烃基的优选例，可例举烷基。R⁹、R¹⁰可完全相同也可不同。
- [0239] • n
- [0240] n表示2以上。从本发明的效果更佳的角度考虑，n优选为200以下。
- [0241] （具有有机硅的（甲基）丙烯酸基类化合物的数均分子量）
- [0242] 具有有机硅的（甲基）丙烯酸基类化合物的数均分子量（Mn）优选为500~20000，更优选为1000~15000，进一步优选为1000~12000，更进一步优选为5000~10000。
- [0243] 并用Mn不同的具有有机硅的（甲基）丙烯酸基类化合物时，从本发明的效果更佳的角度考虑，具有有机硅的（甲基）丙烯酸基类化合物优选并用Mn为500~3000的化合物和Mn为4000~12000的化合物，更优选并用Mn为500~3000的化合物和Mn为4000~10000的化合物。
- [0244] 本发明中，所述数均分子量可由GPC（凝胶渗透色谱法）测定。
- [0245] 《基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元》
- [0246] 下面对1分子中具有2个以上巯基的化合物进行说明。
- [0247] 1分子中具有2个以上巯基的化合物可起到作为构成含氟共聚物的单体的作用。另外，1分子中具有2个以上巯基的化合物也可起到作为链转移剂的作用。
- [0248] 此外，本发明中，1分子中具有2个以上巯基的化合物的优选形态之一可例举不含（甲基）丙烯酸基。
- [0249] 1分子中具有2个以上巯基的化合物所具有的巯基可与式（1）表示的化合物所具有的CH₂=CR¹-、非氟单体所具有的式（X）表示的基团、或具有有机硅的（甲基）丙烯酸基类化合物所具有的（甲基）丙烯酸基反应。
- [0250] 含氟共聚物的优选形态之一可例举不含巯基。
- [0251] 对1分子中具有2个以上巯基的化合物没有特别限定，优选1分子中具有2个以上式（3）所表示的基团的化合物。
- [0252] -OCO-(CH₂)_a-CHR⁷-(CH₂)_b-SH (3)
- [0253] 式（3）中的符号的含义如下所述。
- [0254] • a、b
- [0255] a表示0~2的整数，优选为1或2，更优选为1。
- [0256] b表示0或1，优选为0。
- [0257] • R⁷
- [0258] R⁷表示碳数1或2的烷基，优选甲基。
- [0259] 以上式（3）表示的基团可与有机基团结合。对于有机基团没有特别限定。例如可例

举烷基、异氰脲酸酯环或它们的组合。

[0260] 作为所述有机基团的烃基,可例举脂族烃基(直链状、支链状或环状)、芳族烃基或它们的组合。

[0261] 式(3)表示的基团可与作为所述有机基团的异氰脲酸酯环所具有的氮原子直接键合或经由烃基键合。

[0262] 有机基团为二价以上即可,有机基团可具有与以上化合物1分子中所具有的式(3)表示的基团的数目对应的价数。

[0263] 有机基团的优选形态之一可例举不含聚硅氧烷。

[0264] (1分子中具有2个以上巯基的化合物的具体例)

[0265] 作为1分子中具有2个以上巯基的化合物的具体例,可例举乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基乙烷三(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三-[3-巯基丙酰氧基]-乙基-异氰脲酸酯、以及1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷。

[0266] 作为1分子中具有2个以上巯基的化合物,从本发明的效果更佳的角度考虑,优选选自季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯)、1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、以及1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷的至少1种,更优选季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)和/或1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮,进一步优选1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮。

[0267] (基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量)

[0268] 从本发明的效果更佳的角度考虑,含氟共聚物中基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量优选为构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量中的10~70摩尔%,更优选为15~65摩尔%。

[0269] • 式(1)所表示的化合物不具有 Rf^2 时的基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量

[0270] 式(1)所表示的化合物不具有 Rf^2 时,即,式(1)所表示的化合物作为碳数1~6的多氟烷基或多氟醚基仅具有 Rf^1 时,从本发明的效果更佳的角度考虑,含氟共聚物中基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量优选为构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量中的15~70摩尔%,更优选为20~65摩尔%。

[0271] • 式(1)所表示的化合物具有 Rf^2 时的基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量

[0272] 式(1)所表示的化合物具有 Rf^2 时,即,式(1)所表示的化合物具有 Rf^1 和 Rf^2 时,从本发明的效果更佳的角度考虑,含氟共聚物中基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量优选为构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量中的10~40摩尔%,更优选为15~35摩尔%。

[0273] (基于非氟单体的重复单元的含量)

[0274] 含氟共聚物中基于非氟单体的重复单元的含量优选为构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量中的20~80摩尔%。

[0275] (基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的含量)

[0276] 从本发明的效果更佳的角度考虑,含氟共聚物中基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的含量优选为构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量中的1.0~15摩尔%。

[0277] (基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元的含量)

[0278] 从本发明的效果更佳的角度考虑,含氟共聚物中基于1分子中具有2个以上巯基的化合物的重复单元的含量优选相对于构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元、基于非氟单体的重复单元及基于具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物的重复单元的合计含量(100摩尔%)为1.0~25摩尔%。

[0279] 本发明中,用于制造含氟共聚物时的式(1)所表示的化合物的量反映在构成含氟共聚物的基于式(1)所表示的化合物的重复单元的含量。用于制造含氟共聚物时的非氟单体、具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物及1分子中具有2个以上巯基的化合物的量同样如此。

[0280] 《含氟共聚物的合成方法》

[0281] 含氟共聚物可用公知的方法来合成。例如,可采用溶液聚合、悬浮聚合或乳液聚合等各种聚合方法将式(1)所表示的化合物、非氟单体、具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯基类化合物、和1分子中具有2个以上巯基的化合物进行聚合来合成含氟共聚物。

[0282] (聚合引发剂)

[0283] 上述聚合可采用聚合引发剂。

[0284] 对可用于制造含氟共聚物的聚合引发剂没有特别限定,例如可以例举2,2'-偶氮双-2-甲基丁腈、二甲基-2,2'-偶氮双-2-甲基丙酸酯、2,2'-偶氮双异丁腈等偶氮化合物;过氧化月桂酰等有机氧化物等。

[0285] (溶剂)

[0286] 制造含氟共聚物时可使用溶剂。

[0287] 作为制造含氟共聚物时可使用的溶剂,例如可使用甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲乙酮、甲苯等通常的溶剂(氟类溶剂除外),氟利昂、氢氟醚、六氟二甲苯等氟类溶剂等。

[0288] 《含氟共聚物的热分解温度》

[0289] 本发明中,上述含氟共聚物的热分解温度在250℃以上。

[0290] 本发明的热塑性树脂组合物由于含氟共聚物的热分解温度在250℃以上,因此可具备耐受与热塑性树脂的混合、成形温度的耐热性。

[0291] 考虑到与热塑性树脂混合时所产生的剪切热,所述含氟共聚物的热分解温度优选为250℃~350℃。

[0292] 本发明中,进行含氟共聚物从50℃起以5℃/分钟的速度升温到450℃的热分解试

验来测定含氟共聚物的质量变化,将含氟共聚物的质量从热分解试验开始时减少5质量%时的温度作为上述含氟共聚物的热分解温度。

[0293] <其它成分>

[0294] 本发明的热塑性树脂组合物在热塑性树脂以及含氟共聚物以外,还能够在不损害本发明的效果的范围内加入例如溶剂、颜料、抗静电剂等添加剂。以上添加剂的种类、含量可适当选择。作为溶剂,可列举与制造上述含氟共聚物时可使用的溶剂同样的溶剂。

[0295] 《含氟共聚物的含量》

[0296] 本发明的热塑性树脂组合物中,含氟共聚物的含量在热塑性树脂和含氟共聚物的合计含量中的10质量%以下。

[0297] 含氟共聚物的含量在以上范围内时,所得成形物的亲油性优异。而且,含氟共聚物易与热塑性树脂混合,所得成形物的拒水性优异,可维持所得成形物的强度。

[0298] 从本发明的效果更佳、含氟共聚物易与热塑性树脂混合、所得成形物的拒水性优异、可维持所得成形物的强度的角度考虑,含氟共聚物的含量优选为热塑性树脂和含氟共聚物的合计含量中的0.01~10质量%,更优选为0.5质量%~7.0质量%,进一步优选为0.5质量%~5.0质量%。

[0299] 《热塑性树脂和含氟共聚物的合计含量》

[0300] 从维持热塑性树脂的物性、能够呈现出更好的本发明效果的角度考虑,热塑性树脂和含氟共聚物的合计含量优选为本发明的热塑性组合物的总质量的80质量%~100质量%。

[0301] <热塑性树脂组合物的制造方法>

[0302] 对本发明的热塑性树脂组合物的制造方法没有特别限定,可列举混合热塑性树脂和含氟共聚物的方法。

[0303] 热塑性树脂和含氟共聚物的混合方法没有特别限定,例如可列举使用单轴挤出机、双轴挤出机、或捏合机的方法。

[0304] 热塑性树脂和含氟共聚物混合时的温度可根据热塑性树脂的种类适当选择。热塑性树脂包含聚丙烯树脂时,以上混合温度例如为180~220℃。

[0305] 通过将加热混合热塑性树脂和含氟共聚物而得的混合物成形,可获得成形物。

[0306] [成形物以及成形物的制造方法]

[0307] 本发明的成形物是将上述的热塑性树脂组合物加热成形而得的。

[0308] 即,可通过具备将上述的热塑性树脂组合物加热成形的工序的成形物的制造方法,制造本发明的成形物。

[0309] 本发明的成形物的制造方法中所使用的热塑性树脂组合物只要是本发明的热塑性树脂组合物(本发明的组合物)即可,没有特别限定。

[0310] 对将本发明的组合物加热成形的方法或本发明的制造方法中将热塑性树脂组合物加热成形的方法没有特别限定,优选采用选自挤出成形、注塑成形以及吹塑成形的任何一种成形方法。

[0311] 本发明的成形物的制造方法在加热成形热塑性树脂组合物的工序后,以促进含氟共聚物向成形物表面移行为目的,还可具备例如在80℃~120℃的温度下对成形物进行加热处理的工序。

[0312] 本发明的成形物的制造方法在将热塑性树脂组合物加热成形的工序中,将本发明的组合物(例如,简单混合的状态或热塑性树脂和含氟共聚物分别添加)加热混合、将经加热的混合物成形即可。本发明的成形物的制造方法可采用与常规的成形物的制造工序同样的工序或设备。即,无需用于将成形物浸渍于热塑性树脂组合物、将热塑性树脂组合物涂布于成形物等的工序或设备,生产性优异。

[0313] 实施例

[0314] 以下举出实施例进行详细说明,但本发明不限于实施例。

[0315] [含氟单体:ASP的合成]

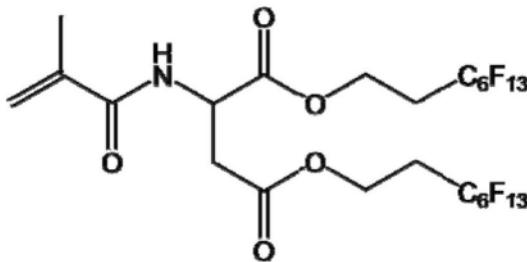
[0316] 在300mL四口烧瓶中投入2-全氟己基乙醇(110.3g)、L-天冬氨酸(16.65g)、环己烷(62.4g)和对甲苯磺酸一水合物(28.46g),一边去除生成的水一边进行20小时回流。将反应液冷却至60℃以下,一边用丙酮以及异丙醇(IPA)清洗析出的固体一边进行减压过滤。将得到的固体真空干燥,得到白色的固体88.5g。

[0317] 将得到的固体(79.78g)、二氯甲烷(199.44g)和三乙胺(17.8g)投入300mL四口烧瓶中,用冰水冷却至0.3℃。在其中缓慢滴加甲基丙烯酰氯(8.69g)。在室温下进行2小时搅拌后过滤。在其中加入氢醌(0.01g)后用水清洗二次,回收下层、进行减压浓缩,得到46.2g的淡黄色固体。在其中加入乙酸乙酯以及己烷,加热溶解后,进行冰冷,使结晶析出。

[0318] 过滤分离回收得到的结晶后,进行减压干燥,得到20.0g为淡黄色固体的下式所表示的化合物(双(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)=N-甲基丙烯酰天冬氨酸酯)。有时将以上合成的化合物称为“ASP”。

[0319] [化14]

[0320]



[0321] [含氟共聚物的合成]

[0322] <合成例1~14><比较合成例1~4>

[0323] 按照表1所示的量(单位:摩尔%) 在100mL杜兰瓶中投入表1的“单体组成”栏所示的式(1)所表示的化合物(以下有时称为“单体A”)、非氟单体(以下有时称为“单体B”)、含有机硅单体(以下有时称为“单体C”)、以及具有巯基的单体(以下有时称为“单体D”) (单体混合物),进一步,以单体A、B及C的合计的1摩尔%的量投入偶氮类聚合引发剂(二甲基-2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯);V-601,富士胶片和光纯药株式会社(富士フイルム和光純薬社)制)、以及以单体A、B、C及D的合计重量的2倍量投入溶剂(乙酸乙酯,富士胶片和光纯药株式会社制),对体系内进行氮置换后,关闭盖子,在水温75℃下搅拌15小时以上。

[0324] 冷却到室温后,通过馏去溶剂,得到目的物。

[0325] 合成例1~14中得到的各含氟共聚物即为含氟共聚物1~14。

[0326] 比较合成例1~4中得到的各含氟共聚物即为比较含氟共聚物1~4。

[0327] 表1的“单体组成”栏中,单体A的含量是指单体A、单体B及单体C的合计100摩尔%

中的含量。单体B及单体C的含量同样如此。比较合成例1~4未使用单体C。

[0328] 单体D的含量是相对于单体A、单体B及单体C的合计100摩尔%的单体D的含量(摩尔%)。

[0329] [表1]

[0330]

单体组成(摩尔%)	合成例1	合成例2	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	合成例9	合成例10	合成例11	合成例12	合成例13	合成例14	比较合成例1	比较合成例2	比较合成例3	比较合成例4		
(单体A)式(1)表示的化合物																				
C6FMA	48				62.67	62.67	40	35	64.2	56.67										
ASP		18.5	25	18.5													40		65.75	
C6SFA											63.33								57.33	
(单体B)非氟单体																				
LE BZ	15.5	19.5	38	19.5			11	9				9	10					12		
PME-1000	2.5																	1.75		
PE-200							14													
VMA-70 链状烷基	30	57.5	35	57.5	34.67	34.67			34.67	31	34					40	60	20.5	42.67	
LE THF							33.1	41				41	41.25							
LE DTD-MA 链状烷基								8				8	8.25							
DEAA														28.25						
BZA														22						
(单体C)具有有机硅的(甲基)丙烯酸酯化合物																				
FM-0711								7		12.33					7	3.5	3.55			
FM-0721	4	4.5		4.5	2.67	2.67	1.9						2.67			0.7	1.05			
X-22-2426			2							1.13										
(单体D)具有氨基的化合物																				
MT-PE1				5		10							15	15	15				10	
MT-NR1	10		10		10			10	10							10	10	10		
MT-BD1		20								10										
MT-TPMB											10									
(聚合引发剂及溶剂)																				
V-601	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
乙酸乙酯	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	
合成例获得的含氟共聚物或比较合成例获得的比较含氟共聚物	含氟共聚物														比较含氟共聚物					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4		
含氟共聚物的耐热性(°C)	5%减少温度	286.0	297.4	286.8	282.4	303.3	299.5	287.0	286.2	294.7	299.6	297.9	284.0	288.0	281.1					
成形物	实施例														比较例					
接触角评价(°)	PP空白	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	1	2	3	4	
DIW(30s)		99.7	123.6	120.9	127.7	119.9	118.4	121.5	112.6	124.2	118.3	114.4	120.4	122.7	124.5	130.9	119.6	124.8	125.6	124.3
n-HD(30s)		15.0	30.7	15.2	29.2	19.4	39.9	30.3	29.3	46.7	24.8	22.8	10.6	16.5	18.9	17.0	64.9	65.9	63.1	80.1

[0331] 表1中的单体A、单体B、单体C及单体D的详细情况如下所述。

[0332] 在计算本实施例中所使用的各单体的摩尔数时,本说明书中,是将各单体的分子量通过计算或基于部分目录值等暂时如下设定。高分子化合物的重均分子量或数均分子量是暂定的值。

[0333] (单体A)

[0334] C6FMA:CH₂=C(CH₃)COOCH₂CH₂(CF₂)₅CF₃(C6FMA,AGC株式会社(AGC社)制)分子量432.2

[0335] ASP:“含氟单体的合成”中合成的化合物(双(3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十三氟辛基)=N-甲基丙烯酰天冬氨酸酯)分子量892.4

[0336] C6SFA:CH₂=CHCOOCH₂CH₂(CF₂)₅CF₃(C6SFA,大金工业株式会社(ダイキン工業社)制)分子量418.2

[0337] (单体B)

[0338] LE BZ:甲基丙烯酸苄酯(Light ester BZ,共荣社化学株式会社(共荣社化学社)制)分子量176.2

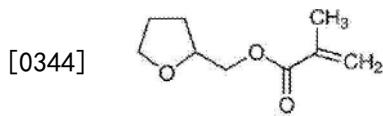
[0339] PME-1000:甲氧基聚乙二醇甲基丙烯酸酯(BLEMMER^(R)PME-1000,日油株式会社(日油社)制)CH₂=CHCH₃-COO-(C₂H₄O)_n-CH₃(n≒23)重均分子量1113.3

[0340] PE-200:聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(BLEMMER^(R)PE-200,日油株式会社制)CH₂=CHCH₃-COO-(C₂H₄O)_n-H(n≒4.5)重均分子量284.3

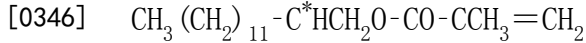
[0341] VMA-70:甲基丙烯酸二十二烷基酯(C₂₂:70%;BLEMMER^(R)VMA-70,日油株式会社制)具有链状烷基。分子量394.7

[0342] LE THF:甲基丙烯酸四氢糠基酯(Light ester THF(1000),共荣社化学株式会社制。以下结构)分子量170.2

[0343] [化15]



[0345] LE DTD-MA: 甲基丙烯酸2-癸基-1-十四烷基酯 (Light ester DTD-MA, 共荣社化学株式会社制, 以下结构。以下结构中的C*上键合CH₃(CH₂)₉-) 分子量422.7



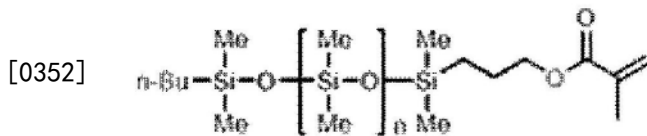
[0347] DEAA: N,N-二乙基丙烯酰胺。KJ化学品株式会社 (KJケミカルズ社) 制。分子量127.19

[0348] BZA: 丙烯酸苄酯 (FANCRYL FA-BZA, 日立化成株式会社 (日立化成社) 制) 分子量162.19

[0349] (单体C)

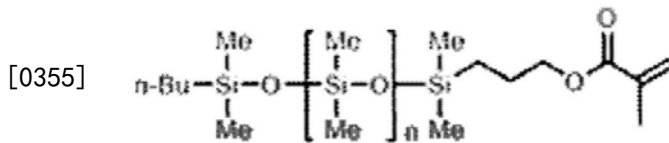
[0350] FM-0711: α-丁基-ω-(3-甲基丙烯酰氧基丙基) 聚二甲基硅氧烷 (Silaplane^(R) FM-0711, JNC株式会社 (JNC社) 制。以下结构) 数均分子量1000

[0351] [化16]



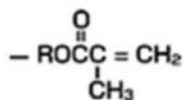
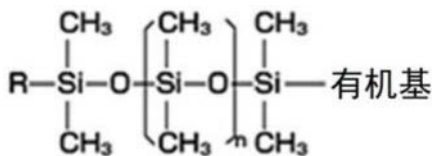
[0353] FM-0721: α-丁基-ω-(3-甲基丙烯酰氧基丙基) 聚二甲基硅氧烷 (Silaplane^(R) FM-0721, JNC株式会社制。以下结构) 数均分子量5000

[0354] [化17]



[0356] X-22-2426: 丙烯酸改性有机聚硅氧烷 (X-22-2426, 信越化学工业株式会社 (信越化学工業社) 制。以下结构。导入的有机基团一起示出) 根据官能团当量12000g/摩尔将数均分子量设定为12000。

[0357] [化18]

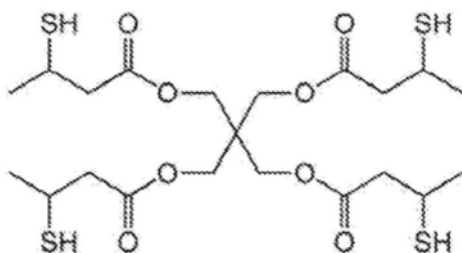


[0359] (单体D)

[0360] MT-PE1: 季戊四醇四(3-巯基丁酸酯) (Karenz MT^(R) PE1, 昭和电工株式会社 (昭和電工社) 制。以下结构) 分子量544.8

[0361] [化19]

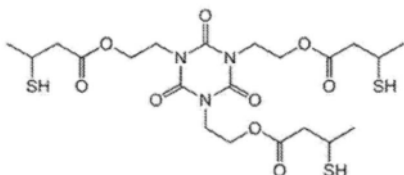
[0362]



[0363] MT-NR1:1,3,5-三(3-巯基丁酰氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮 (Karencz MT^(R)NR1,昭和电工株式会社制。以下结构) 分子量567.7

[0364] [化20]

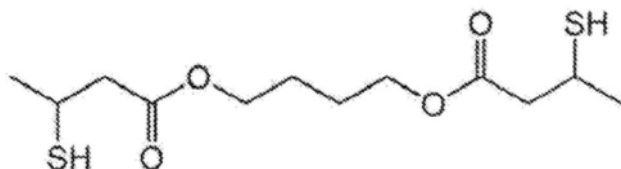
[0365]



[0366] MT-BD1:1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷 (Karencz MT^(R)BD1,昭和电工株式会社制。以下结构) 分子量294.4

[0367] [化21]

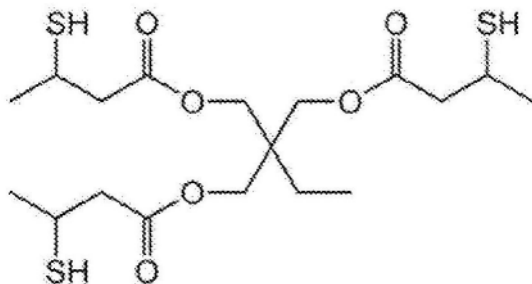
[0368]



[0369] MT-TPMB:三羟甲基丙烷三(3-巯基丁酸酯) (Karencz MT^(R)TPMB,昭和电工株式会社制。以下结构) 分子量440.6

[0370] [化22]

[0371]



[0372] [含氟共聚物的耐热性评价(热分解温度的测定)]

[0373] 使用差热热重同时测定装置(STA7300,日立高新技术株式会社(日立ハイテクサイエンス社)制)测定合成例1~14所合成的含氟共聚物1~14的热分解温度。

[0374] 对于比较合成例1~4,同样测定。

[0375] 进行含氟共聚物从50℃起以5℃/分钟的速度升温到450℃的热分解试验来测定含氟共聚物的质量变化,获得含氟共聚物的质量从热分解试验开始时减少了5质量%时的温度。

[0376] 将含氟共聚物的质量减少了5质量%时的温度作为含氟共聚物的质量减少了5质量%时的热分解温度。以上获得的结果示于表1的“含氟共聚物的耐热性”的[5%减少温度]栏。

[0377] • 含氟共聚物的热分解温度

[0378] 可利用含氟共聚物的上述热分解温度来评价含氟共聚物的耐热性。

[0379] 本发明中,250℃下的含氟共聚物的分解量在5质量%以下时,确认含氟共聚物的耐热性优异。

[0380] 而250℃下的含氟共聚物的分解量超过5质量%时,确认含氟共聚物的耐热性差。

[0381] (含氟共聚物的耐热性评价结果)

[0382] 如表1的[5%减少温度]栏所示,合成例1~14的含氟共聚物的热分解温度(5%减少温度)在250℃以上。另外,合成例1~14的含氟共聚物在低于250℃时未出现急剧的重量减少,可确认其具备优异的耐热性。

[0383] [成形物的制造](测定用试样片的制作)

[0384] (实施例1~14,比较例1~4)

[0385] 按照热塑性树脂(聚丙烯粉末;PPW-5J,由清新企业株式会社(セイシン企業社)制造)99.0质量%、各含氟共聚物或各比较含氟共聚物1.0质量%的比例准备热塑性树脂和各含氟共聚物或各比较含氟共聚物。

[0386] 将上述热塑性树脂放入不锈钢皿中,在200℃的热板上加热熔融。之后,以上述比例添加各含氟共聚物或各比较含氟共聚物,用抹刀将它们搅拌均匀。

[0387] 接着,将不锈钢皿放回室温后,从不锈钢皿中取出成形物(热塑性树脂-含氟共聚物混合物。所述成形物为圆盘状,其尺寸为直径48mm×厚0.4mm)(以上为将热塑性树脂组合物加热成形的工序)。

[0388] 将以上获得的各成形物用作为测定成形物表面的接触角的试验片。

[0389] [成形物表面的拒液性评价(接触角的测定)]

[0390] 1. 接触角的测定

[0391] 使用以上制备的各试验片,在23℃的条件下测定去离子水(DIW)或正十六烷(n-HD)的接触角。测定使用接触角计DMo-501(由协和界面科学株式会社(协和界面科学社)制造)。

[0392] 使用该测定装置,对同一液体试样在五个不同点处测定上述各液体试样液滴后30秒(30s)的接触角,将所得的液滴后30秒后的接触角的各平均值用作为接触角(30s)的测定结果。

[0393] 接触角的测定结果示于表1的“成形物”的“接触角评价”栏(实施例1~14、比较例1~4)。

[0394] 另外,仅使用热塑性树脂,与热塑性树脂组合物的加热成形工序同样地形成成形物,与以上同样地测定仅由热塑性树脂构成的成形物表面的接触角。其结果示于表1的“PP空白”。

[0395] <成形物的亲油性的评价标准>

[0396] 本发明中,成形物的亲油性通过滴下作为液体试样的正十六烷30秒后的接触角的平均值来评价(表1的“成形物”的“接触角评价”的“n-HD(30s)”栏)。

[0397] 本发明中,当正十六烷滴下30秒后的接触角(平均值)为50°以下时,将成形物的亲油性评价为优异。

[0398] 以上接触角越小于50°,成形物的亲油性评价越优异。

[0399] 而当以上接触角超过 50° 时,成形物的亲油性为差评。

[0400] <成形物的拒水性的评价标准>

[0401] 成形物的拒水性通过滴下作为液体试样的去离子水30秒后的接触角的平均值来评价(表1的“成形物”的“接触角评价”的“DIW(30s)”栏)。

[0402] 本发明中,当去离子水滴下30秒后的接触角(平均值)在 110° 以上时,将成形物的拒水性评价为优异。

[0403] 以上接触角越大于 110° ,成形物的拒水性评价越优异。

[0404] 而当以上接触角小于 110° 时,成形物的拒水性为差评。

[0405] 从表1所示的结果可确认,包含不具备基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的构成单元的比较含氟共聚物1~4的比较例1~4的成形物的亲油性差。

[0406] 与此相对,本发明的成形物的拒水性和亲油性优异。

[0407] 产业上利用的可能性

[0408] 作为由本发明的树脂组合物而得的成形物,可例举容器(工业用容器、药品容器、化妆品容器等)、家庭用品、地板材料、文具等。

[0409] 本发明的成形物由包含具备基于具有有机硅的(甲基)丙烯酰基类化合物的重复单元等的含氟共聚物的本发明的组合物形成,因此除了拒水性及亲油性以外,还可具备基于有机硅的性能(例如,防污性、脱模性等)。