



(19)中華民國智慧財產局

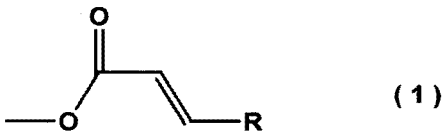
(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202426538 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：112132519 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 08 月 29 日
(51)Int. Cl. : C08G65/332 (2006.01)
(30)優先權：2022/09/09 日本 2022-143431
(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD. (JP)
日本
(72)發明人：坂野安則 SAKANO, YASUNORI (JP)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：0 共 89 頁

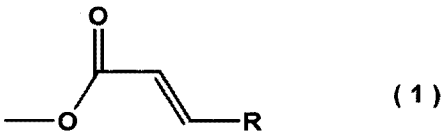
(54)名稱
含有氟聚醚基之化合物及光交聯性氟聚醚組成物、光交聯物、以及該組成物之光交聯方法
(57)摘要

含有在數平均分子量 1,000~40,000 之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，在分子中合計具有 1~20 個的下述一般式(1)所表示之 1 價基的新穎的含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，為即使不摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，保存安定性仍優異、可經光照射形成透明的交聯物(硬化物)。



(式中，R 為苯基，且可具有 1 個或 2 個相同或相異的取代基。)
特徵化學式：

一般式 (1)



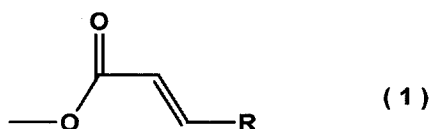
【發明摘要】

【中文發明名稱】

含有氟聚醚基之化合物及光交聯性氟聚醚組成物、光交聯物、以及該組成物之光交聯方法

【中文】

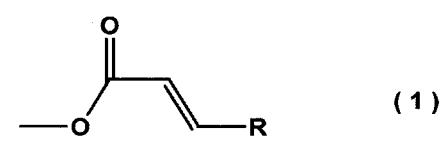
含有在數平均分子量1,000~40,000之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，在分子中合計具有1~20個的下述一般式(1)所表示之1價基的新穎的含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，為即使不摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，保存安定性仍優異、可經光照射形成透明的交聯物(硬化物)。



(式中，R為苯基，且可具有1個或2個相同或相異的取代基。)

【指定代表圖】 無
【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 一般式(1)



【發明說明書】

【中文發明名稱】

含有氟聚醚基之化合物及光交聯性氟聚醚組成物、光交聯物、以及該組成物之光交聯方法

【技術領域】

【0001】本發明係關於可藉由光照射使其交聯、硬化之保存安定性優異的含有氟聚醚基之化合物、及包含該含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物、其光交聯物、具有該光交聯物的物品、以及該組成物的光交聯方法。

【先前技術】

【0002】以往，可藉由紫外線等之光照射而硬化的氟化合物方面，包含側鏈具有全氟烷基的聚合性單體，例如，丙烯酸含氟烷基酯或甲基丙烯酸含氟烷基酯之聚合物廣為人知。此等之含氟丙烯酸系化合物，在利用紫外線照射之優異的硬化特性與氟之拒水性、拒油性、耐藥品性、耐溶劑性、防污性、高透明性、低折射率的用途之應用被廣泛測試。例如，在特開平6-136062號公報(專利文獻1)，揭示側鏈含氟丙烯酸系化合物在防反射膜用途之應用，又在特開平5-32749號公報(專利文獻2)，揭示作為光纖維的塗佈劑的用途。

【0003】另一方面，此等之含氟丙烯酸系化合物為了

拒水性、拒油性、耐藥品性、防污性、耐溶劑性的提升、使折射率進一步降低等之目的，使含氟率增加，則對非氟化有機化合物之溶解性降低、變得亦不溶於一般的光聚合起始劑，故有無法得到透明的硬化物、或結晶性增加、失去透明性等之問題點。

【0004】這樣的狀況中，本發明者，提案例如特開2006-233172號公報(專利文獻3)所示之可紫外線硬化，可形成具有低折射率的透明的硬化物的含氟丙烯酸系化合物。

此等之化合物雖然可形成具有低折射率的透明的硬化物，另一方面，含有此等之化合物的組成物中，以全氟聚醚基改性的光聚合起始劑必須另外合成。又此等之化合物，交聯構造為丙烯酸基的鏈式聚合，故交聯部分易變得緻密，適合於需要硬度的用途，但難得到例如需要柔軟性之膠體狀的交聯生成物。

【0005】進一步，一般聚合起始劑在表現機能時，引起化學鍵結的開裂，產生低分子成分。因此因硬化後產生的低分子成分，在光學零件用途，有硬化物的透明度降低、在電子零件，有揮發成分的產生等問題。

【0006】又丙烯酸系化合物之情況，不僅對光不安定，而且對熱也不安定，故為了得到實用的保存安定性，需要聚合抑制劑。此等之聚合抑制劑，其幾乎為非氟化合物，存在與聚合起始劑相同之對氟化合物的溶解性的問題。又由其作用機制來看，例如廣泛使用的2,6-二-tert-丁

基 -p- 甲酚般對生物有害，故近年利用受限者亦多，排放於環境亦受限。

【0007】包含其他與本發明之化合物之製法有關者，表示於以下先前技術文獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1]特開平6-136062號公報

[專利文獻2]特開平5-32749號公報

[專利文獻3]特開2006-233172號公報

[專利文獻4]特開2013-237824號公報

[專利文獻5]特開2015-189843號公報

[專利文獻6]特開2017-190429號公報

[專利文獻7]特開2021-175782號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0009】本發明係考慮到上述情況而成者，以提供本質上不需摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，保存安定性優異、可經光照射形成透明的交聯物(硬化物)之含有氟聚醚基之化合物、及包含該含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物、其光交聯物、具有該光交聯物的物品、以及該組成物的光交聯方法為目的。

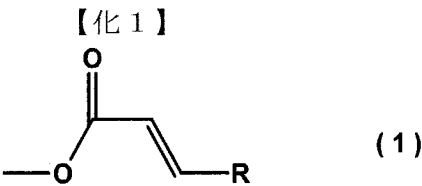
[用以解決課題之手段]

【0010】本發明者為了達成上述目的反覆努力檢討，發現含有在數平均分子量1,000~40,000之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，分子中合計具有1~20個後述一般式(1)所表示之特定構造の1價基の新穎的含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，即使不摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，仍保存安定性優異、可經光照射形成透明的交聯物(硬化物)，完成了本發明。

【0011】因此，本發明為提供下述含有氟聚醚基之化合物及包含該含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物、其光交聯物、具有該光交聯物的物品、以及該組成物的光交聯方法。

[1]

在數平均分子量1,000~40,000之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，分子中合計具有1~20個之下述一般式(1)



(式中，R為苯基，且可具有1個或2個相同或相異的取代基。)

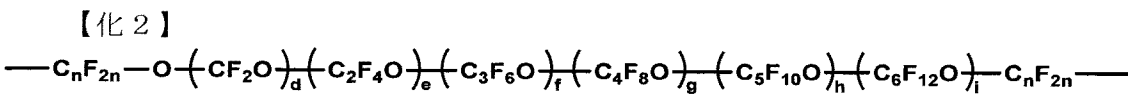
所示之1價基的含有氟聚醚基之化合物。

[2]如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其以下述一般式(2)表示。

$$V-Rf-Y[Q(R^1-X)_b]_c \quad (2)$$

(式中，V為氫原子、氟原子、可被氟取代的碳數1~6的烷基、或-Y[Q(R¹-X)_b]_c所示之1價基。Rf為由碳數1~6的全氟伸烷基與氧原子所構成的數平均分子量1,000~40,000的2價之直鏈狀全氟聚醚基。Y獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子、氟原子或者矽原子的碳數1~20的c+1價有機基。Q獨立地為單鍵、或C、O、H、N、Si、S、F、Cl及Br中任1種類或2種類以上之元素所構成的b+1價連結基，且可成環狀構造。R¹獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子或者硫原子的碳數1~20的2價有機基。X獨立地為上述一般式(1)所表示之1價基或羥基，分子中之1~20個X為上述一般式(1)所表示之1價基。b獨立地為1~9的整數，c獨立地為1~3的整數。)

[3]如[1]或[2]記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，直鏈狀全氟聚醚基為下述一般式



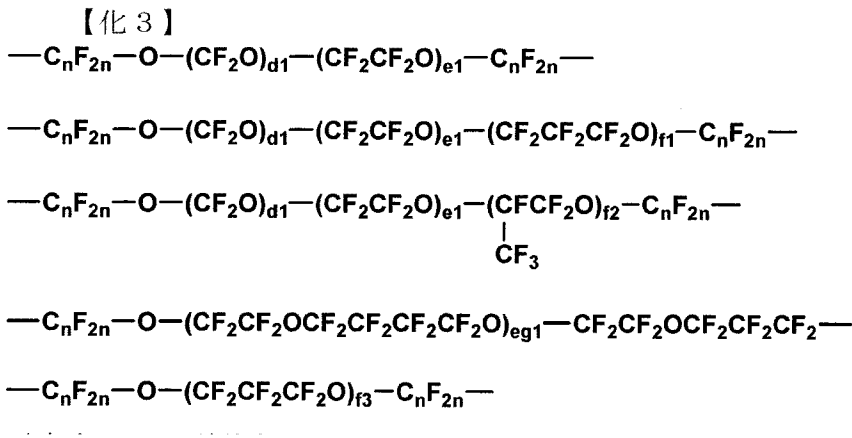
(式中，n各單位獨立，為1~6的整數。d、e、f、g、h、i各自為0~200的整數，且d+e+f+g+h+i為4~200的整數。此等各單位可為直鏈狀亦可為分枝狀，又，d、e、f、g、h、i註記的括弧內所示各重複單位可隨機鍵結。該全氟聚醚基的數平均分子量為1,000~40,000。)

所示之2價全氟聚醚基。

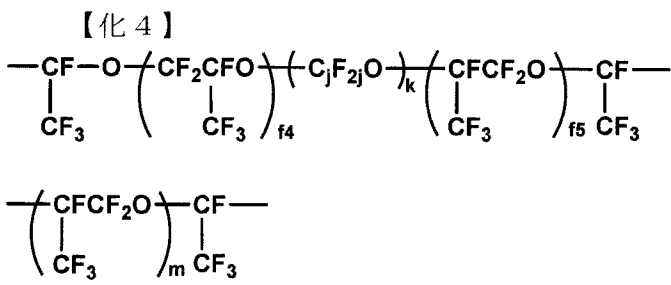
[4]如[1]~[3]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，

其中，

直鏈狀全氟聚醚基為由下述構造式所示之2價全氟聚醚基選出者。



(式中，n各單位獨立，為1~6的整數，d1、e1、f1、f2各自為1以上之整數，且d1、e1、f1、f2的合計各自為4~200的整數，eg1為2~99的整數，f3為4~200的整數。)



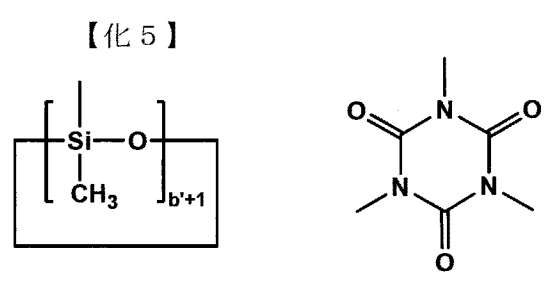
(式中，j為1~6的整數，且C_jF_{2j}O可為直鏈狀亦可為分枝狀，但j為3時係直鏈狀。k為0~6的整數，f4、f5各自為1~100的整數，且f4+f5為2~200的整數，k+f4+f5為4~200的整數。m為5~200的整數。)

[5]如[1]~[4]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，

將上述一般式(1)所表示之1價基與氟聚醚基進行連結的連結基為含有環狀構造的2~6價基。

[6]如[1]~[5]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，

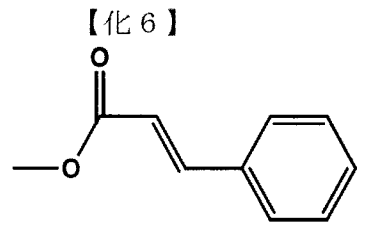
將上述一般式(1)所表示之1價基與氟聚醚基進行連結的連結基為包含以下任一的構造者。



(式中，b'為2~9的整數。)

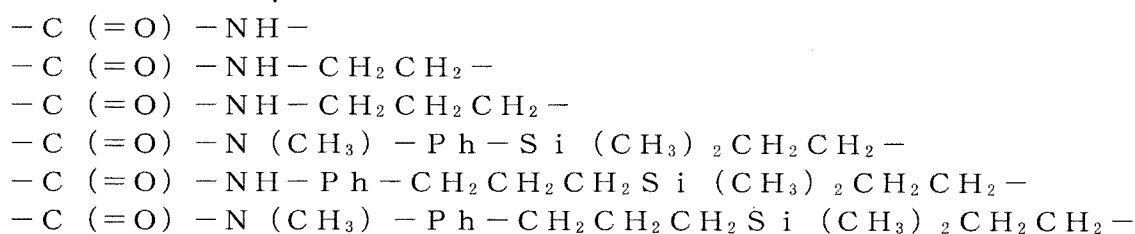
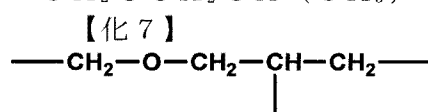
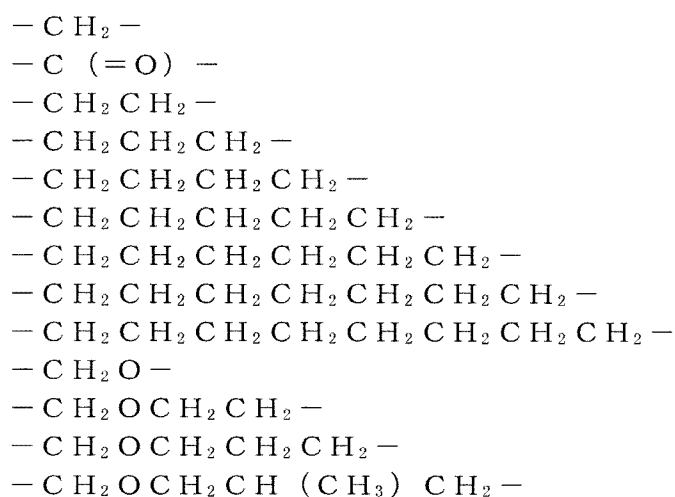
[7]如[1]~[6]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，

上述一般式(1)所表示之1價基為下述構造式所示之桂皮酸殘基。



[8]如[2]~[7]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，

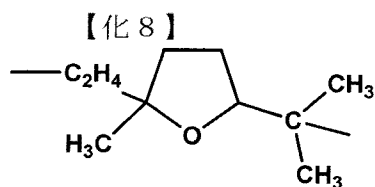
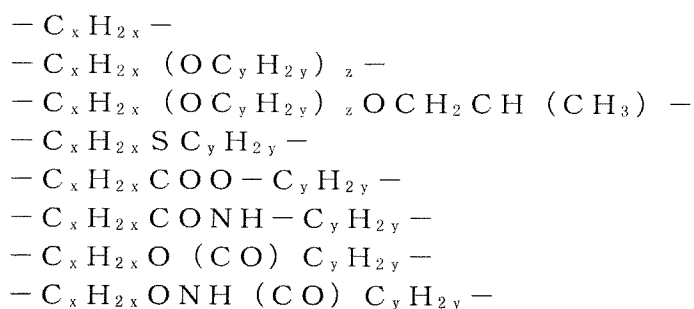
上述一般式(2)中之Y為下述之任一所表示之基。

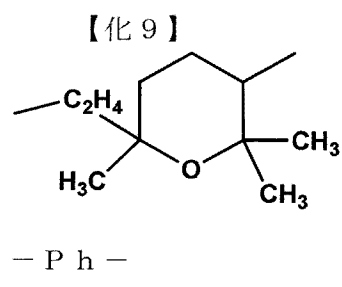


(式中，Ph為伸苯基。)

[9]如[2]~[8]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，
其中，

上述一般式(2)中 R^1 為下述之任一所表示之基。

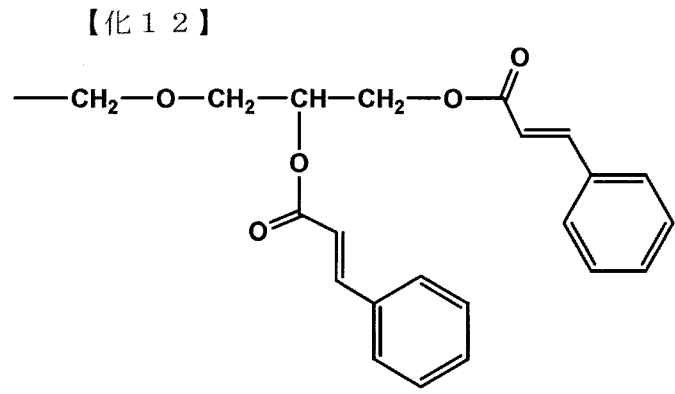
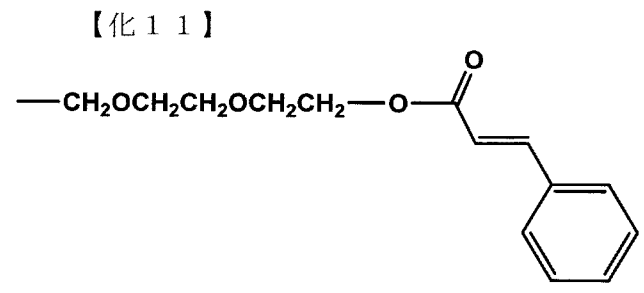
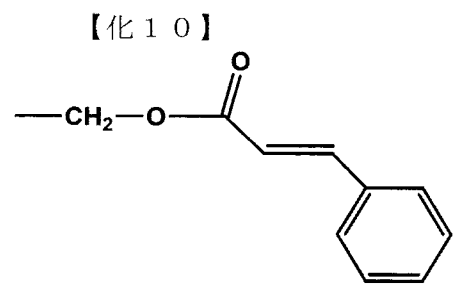




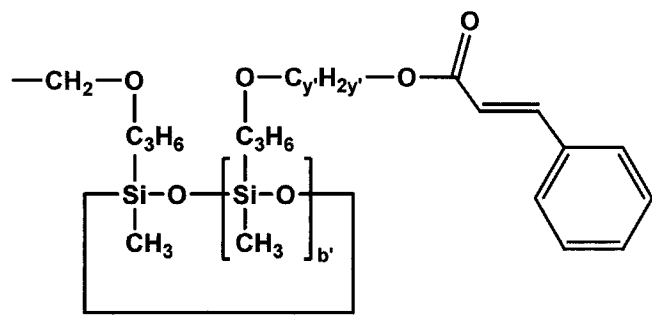
(式中，x、y各自獨立為1~20的整數，z為1~6的整數，x+y及x+z×y為20以下。Ph為伸苯基。)

[10]如[1]~[9]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，包含

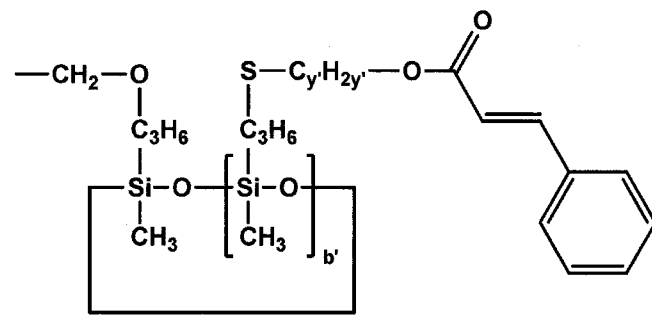
下述式之任一所示之構造。



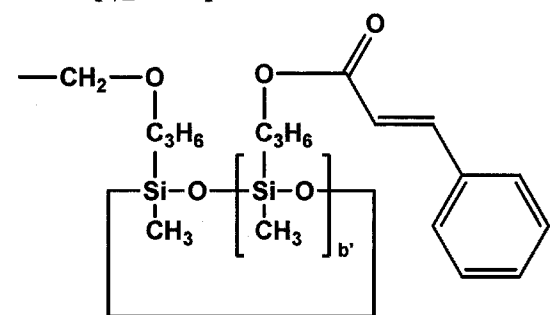
【化 1 3】



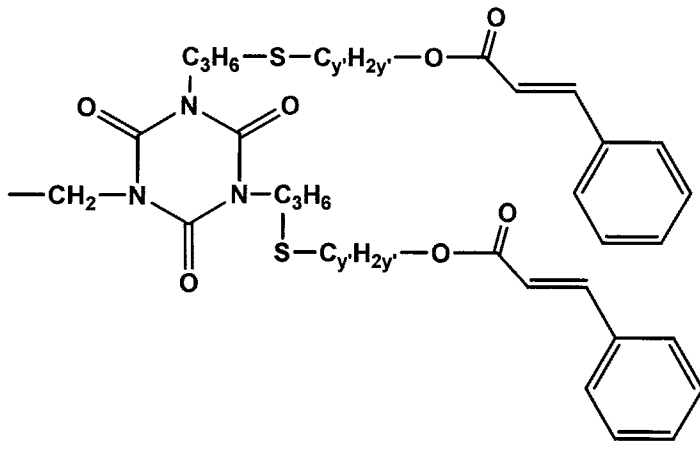
【化 1 4】



【化 1 5】



【化 1 6】



(式中， b' 為2~9的整數， y' 各單位獨立，為2~10的整數。)

[11]一種光交聯性氟聚醚組成物，其包含如[1]~[10]之任一記載之含有氟聚醚基之化合物。

[12]如[11]記載之光交聯性氟聚醚組成物，其係以氟系溶劑稀釋為含有0.001~99質量%的含有氟聚醚基之化合物而成。

[13]如[11]記載之光交聯性氟聚醚組成物，其係以非氟系溶劑稀釋為含有0.001~99質量%的含有氟聚醚基之化合物而成。

[14]如[11]~[13]之任一記載之光交聯性氟聚醚組成物，其在大氣壓下，沸點未達200℃之成分的含有率為1質量%以下。

[15]如[11]~[14]之任一記載之光交聯性氟聚醚組成物，其中，上述一般式(1)所表示之1價基的濃度為0.0001~0.002mol/g。

[16]一種如[11]~[15]之任一記載之光交聯性氟聚醚組成物的光交聯物。

[17]一種具有如[16]記載之光交聯物之物品。

[18]如[17]記載之物品，其中，光交聯物為被膜狀。

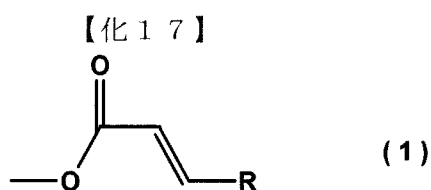
[19]一種光交聯性氟聚醚組成物的光交聯方法，其係包含對如[11]~[15]之任一記載之光交聯性氟聚醚組成物照射包含波長250~350nm的紫外線之光的步驟。

[發明之效果]

【0012】包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物不因加熱而交聯，故為熱安定，且長期保存性優異，不需要摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，故不含非氟化合物，且不產生低分子揮發成分，可形成透明的光交聯構造。因此包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，可用作為各種光學零件用塗佈劑、奈米壓印材料、電子零件或各種感測器的灌封劑、光硬化3D印表機輸出材料等。

[實施發明之最佳形態]

【0013】本發明之含有氟聚醚基之化合物，為在數平均分子量1,000~40,000之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，在分子中合計含有1~20個、較佳為1~12個、更佳為1~8個之下述一般式(1)

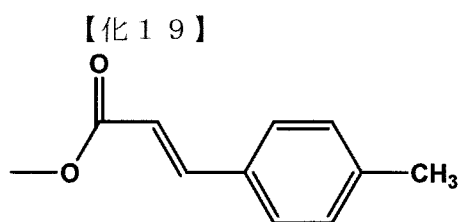
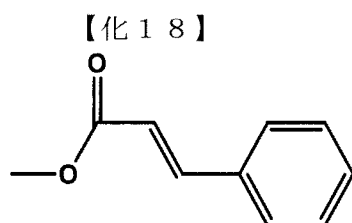


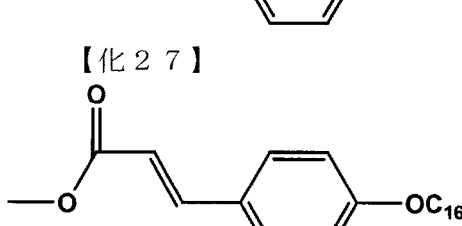
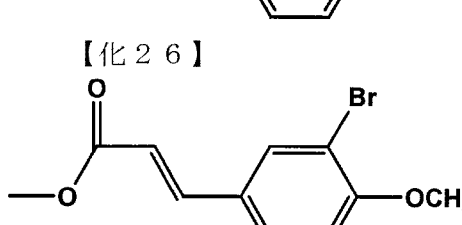
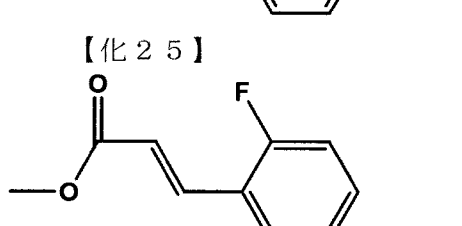
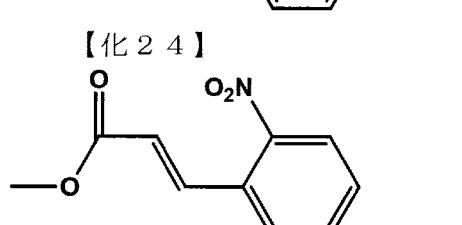
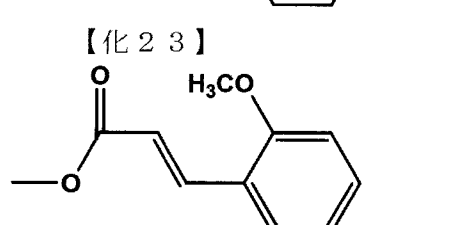
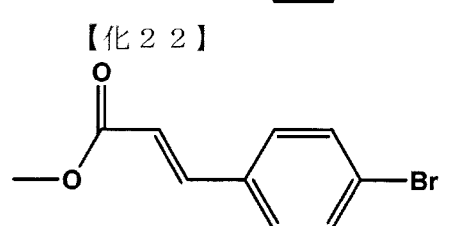
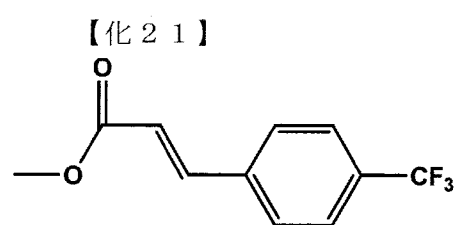
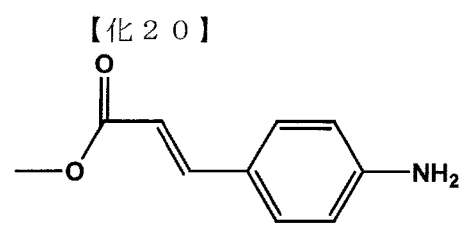
(式中，R為苯基，且可具有1個或2個相同或相異的取代基。)

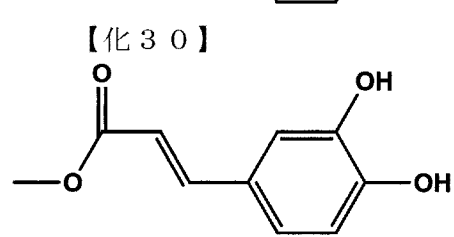
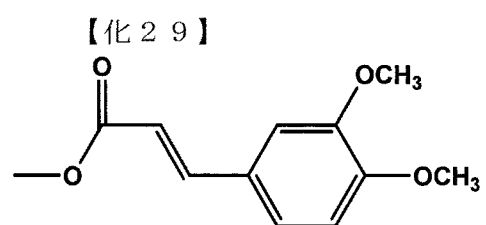
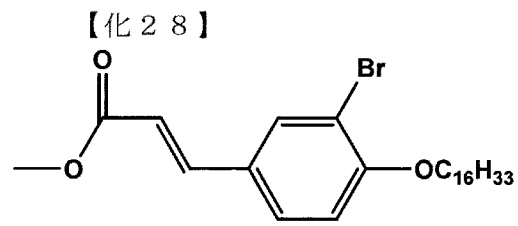
所示之1價基的含有氟聚醚基之化合物。又，本發明之含有氟聚醚基之化合物中，具有2個以上式(1)所表示之1價基的場合，式(1)所表示之1價基可為相同亦可為相異者。

【0014】在此，R為苯基，該苯基上，可具有1個或2個相同或相異的取代基。苯基上的取代基方面，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、癸基等之碳數1~20、較佳為碳數1~10、更佳為碳數1~6的烷基、上述烷基的氫原子的一部份或全部被氟等之鹵素原子取代的三氟甲基等之碳數1~20、較佳為碳數1~10、更佳為碳數1~6的鹵素取代烷基、甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、*sec*-丁氧基、*tert*-丁氧基、十六基氧基、十八基氧基等之碳數1~20、較佳為碳數1~16、更佳為碳數1~4的烷氧基、上述烷氧基的氧原子被硫原子取代的碳數1~20、較佳為碳數1~16、更佳為碳數1~4的硫代烷氧基、苯基、羥基、胺基、硝基、腈基、氟、氯、溴、碘等之鹵素原子等。R方面，以未取代的苯基特別佳。

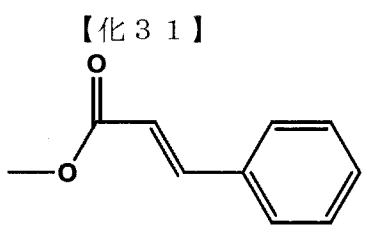
【0015】式(1)所表示之1價基方面，具體上可舉例如下者。



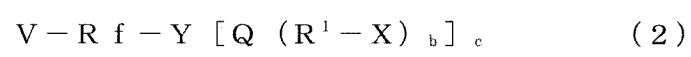




【0016】式(1)所表示之1價基方面，以下述構造式所示之桂皮酸殘基為佳。



【0017】本發明之具有式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物方面，尤佳為例如下述一般式(2)所表示之含有氟聚醚基之化合物。

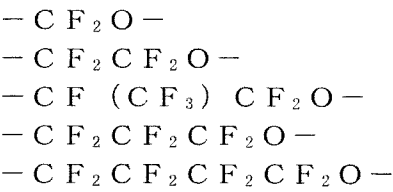


(式中，V為氫原子、氟原子、可被氟取代的碳數1~6的烷基、或-Y[Q(R¹-X)_b]_c所示之1價基。R_f為由碳數1~6的全氟伸烷基與氧原子所構成的數平均分子量1,000~40,000的2價之直鏈狀全氟聚醚基。Y獨立地為單鍵、或可含氧原

子、氮原子、氟原子或者矽原子的碳數 1~20 的 $c+1$ 價有機基。 Q 獨立地為單鍵、或 C、O、H、N、Si、S、F、Cl 及 Br 中任 1 種類或 2 種類以上之元素所構成的 $b+1$ 價連結基，且可成環狀構造。 R^1 獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子或者硫原子的碳數 1~20 的 2 價有機基。 X 獨立地為上述一般式 (1) 所表示之 1 價基或羥基，分子中之 1~20 個、較佳為 1~12 個、更佳為 1~8 個 X 為上述一般式 (1) 所表示之 1 價基。 b 獨立地為 1~9 的整數， c 獨立地為 1~3 的整數。)

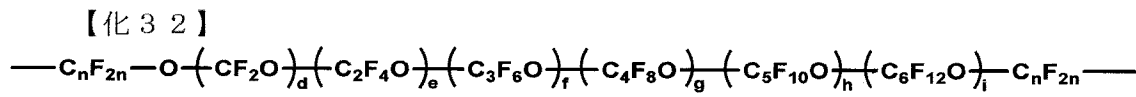
【0018】上述式 (2) 中， V 為氫原子、氟原子、全部或一部份的氫原子可被氟原子取代的碳數 1~6 的烷基、或 $-Y[Q(R^1-X)_b]_c$ 所示之 1 價基。在此，全部或一部份的氫原子可被氟原子取代的碳數 1~6 的烷基方面，例如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、*sec*-丁基、*tert*-丁基、戊基、己基、二氟甲基 (CF_2H-)、三氟甲基 (CF_3-)、2,2,2-三氟乙基 (CF_3CH_2-)、1,1,2,2,2-五氟乙基 (CF_3CF_2-)、3,3,3-三氟丙基 ($CF_3CH_2CH_2-$)、1,1,2,2,3,3,3-七氟丙基 ($CF_3CF_2CF_2-$)、七氟異丙基 ($(CF_3)_2CF-$)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁基 ($CF_3CF_2CF_2CF_2-$) 等。 V 方面，在此等之中，尤其以氟原子或者 $-Y[Q(R^1-X)_b]_c$ 為佳。

【0019】上述式 (2) 中， R_f 為由碳數 1~6 的全氟伸烷基與氧原子所構成的數平均分子量 1,000~40,000 的 2 價之直鏈狀全氟聚醚基，以具有碳數 1~6 的全氟氧化烯構造、尤其以下的碳數 1~4 的全氟氧化烯構造作為主要重複單位者為宜。



【0020】此等之構造，可為任一種均聚物、或者複數構造所構成的無規共聚物、嵌段共聚物、有一定配列規則的交替等之共聚物。

【0021】具有如此之構造的Rf之例方面，可舉例如以下的構造。



【0022】上述式中，n為各單位獨立，為1~6、較佳為1~4的整數。又，d、e、f、g、h、i各自為0~200的整數，較佳為d為0~100的整數，尤其為1~50的整數，e為0~100的整數，尤其為1~50的整數，f為0~100的整數，尤其為1~50的整數，g為0~100的整數，h為0~100的整數，i為0~100的整數，d+e+f+g+h+i為4~200、較佳為10~150、更佳為30~150的整數。

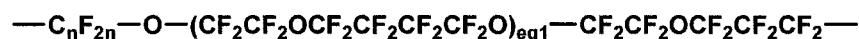
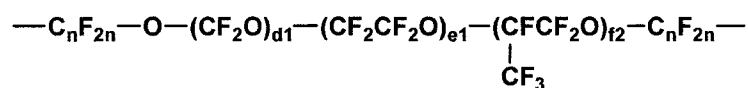
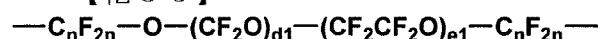
【0023】上述式中，各單位可為直鏈狀亦可為分枝狀。又，d、e、f、g、h、i註記的括弧內所示各重複單位可隨機鍵結。

【0024】Rf，相應構造部分的數平均分子量在1,000~40,000、較佳為2,000~25,000的範圍內即可，其分子量分布(或聚合度分布)不特別限定。數平均分子量未達1,000，則因氟原子含有率降低，而變得不易得到作為目

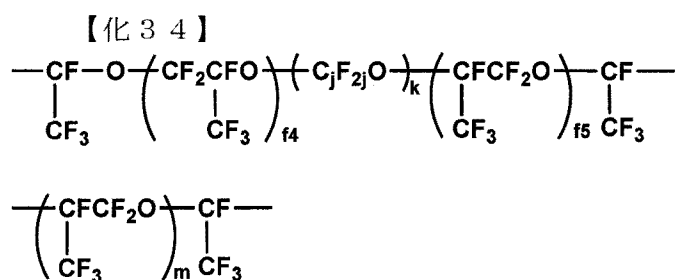
的氟化合物的特性。超過40,000，則導致因黏度增加而操作性降低與因末端官能基的濃度降低而交聯性降低。又，本發明中，分子量(或聚合度或者重複單位的數)，可以氟系溶劑為展開溶劑的膠體滲透層析法(GPC)分析之聚苯乙烯換算的數平均分子量(或數平均聚合度)求出，亦可為基於¹H-NMR分析及¹⁹F-NMR分析的末端構造與主鏈構造之特性波峰強度比率算出之數平均分子量(或數平均聚合度)。

【0025】具有如此之構造的 Rf 的進一步適宜之例方面，可舉例如以下的構造。

【化 3 3】

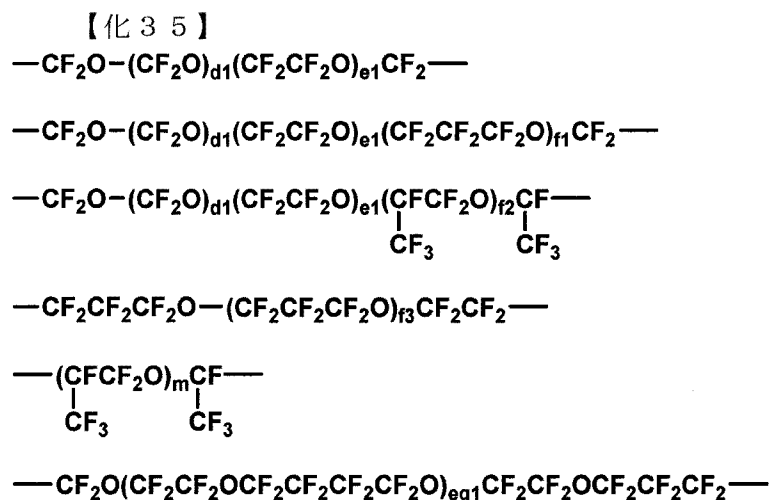


(式中，n各單位獨立，為1~6的整數，d1、e1、f1、f2各自為1以上之整數，且d1、e1、f1、f2的合計各自為4~200、較佳為10~150的整數，eg1為2~99的整數，f3為4~200、較佳為10~150的整數。)



(式中，j為1~6、較佳為2~4的整數， $C_jF_{2j}O$ 可為直鏈狀亦可為分枝狀，但j為3時係直鏈狀。k為0~6、較佳為1~4的整數，f4為1~100、較佳為5~80的整數，f5為1~100、較佳為5~80的整數，f4+f5為2~200、較佳為10~150的整數，k+f4+f5為4~200、較佳為10~150的整數。m為5~200、較佳為10~150的整數。)

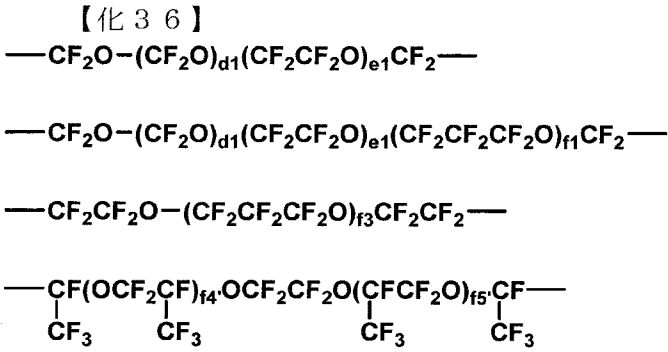
【0026】尤其，V為氫原子、氟原子、可被氟取代的碳數1~6的烷基之場合，Rf以以下的構造為佳。



(式中，d1、e1、f1、f2、d1與e1與f1或f2的合計、f3、m、eg1同上述。)

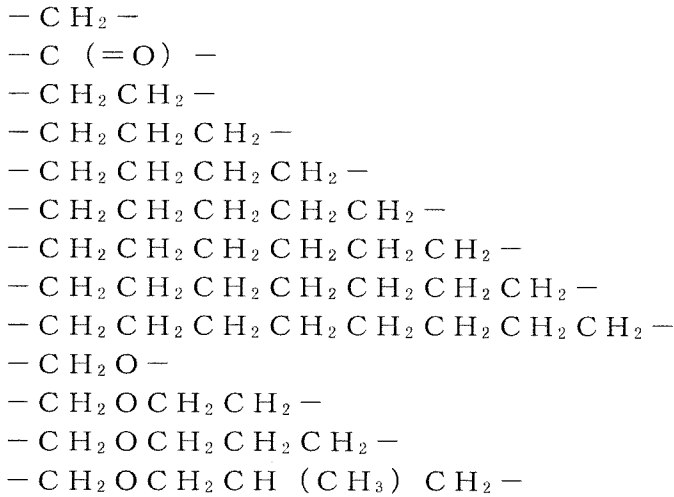
【0027】又，V為 $-Y[Q(R^1-X)_b]_c$ 所示之1價基之場合，

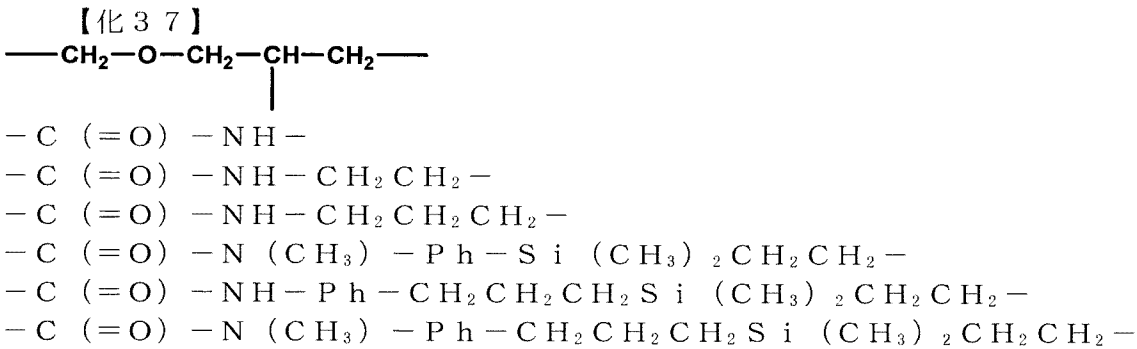
$\mathbf{Rf}$ 以以下的構造為佳。



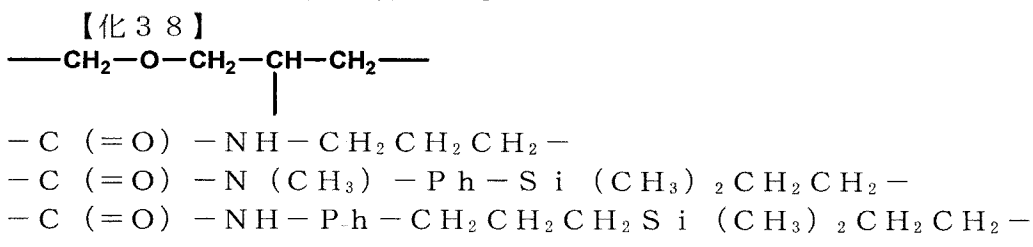
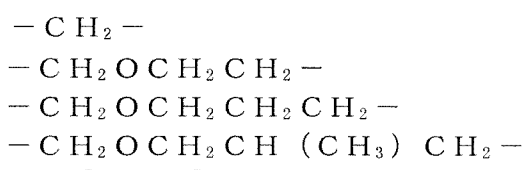
(式中，d1、e1、f1、d1與e1與f1的合計、f3同上述。
f4'為1~100、較佳為5~80的整數，f5'為1~100、較佳為
5~80的整數，f4'與f5'的合計為4~199、較佳為10~149的整
數。)

【0028】上述式(2)中，Y獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子、氟原子或者矽原子的碳數1~20的c+1價(即，2~4價、較佳為2價或3價)的有機基(尤其為烴基)。單鍵以外的Y之例方面，可舉例如以下者。又，下述例示中，Ph為伸苯基。又，以左側的鍵結鍵與Rf，其以外的鍵結鍵與Q(或R¹或者X)鍵結為佳。



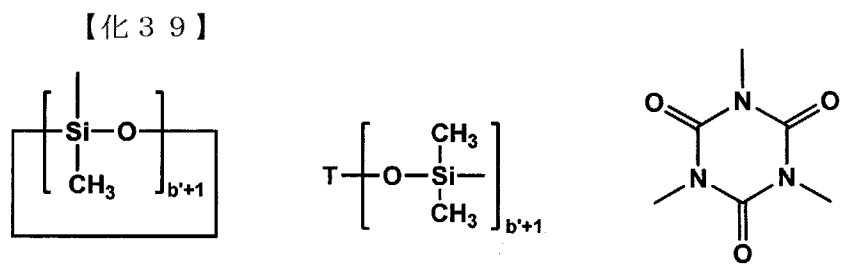


【0029】其中尤其以



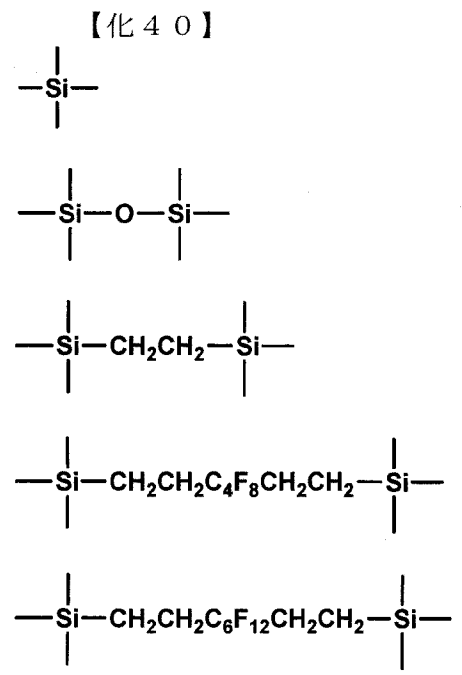
為佳。

【0030】式(2)中，Q獨立地為單鍵、或C、O、H、N、Si、S、F、Cl及Br中任1種類或2種類以上之元素所構成的b+1價(即，2~10價、較佳為3~7價)的連結基，且可成環狀構造。單鍵以外的Q方面，尤其可舉例如碳原子、氮原子、矽原子、及以下的構造。又，下述例示中，(b'+1)個各單元等之鍵結鍵與Y及()所包圍的b個R¹中任一的基鍵結。

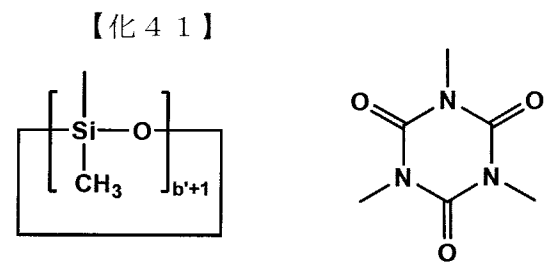


(式中， b' 為2~9、較佳為2~6的整數。 T 為 $(b'+1)$ 價連結基。)

【0031】在此， T 為 $(b'+1)$ 價連結基(即，3~10價、較佳為3~7價連結基)，可舉例如以下者。



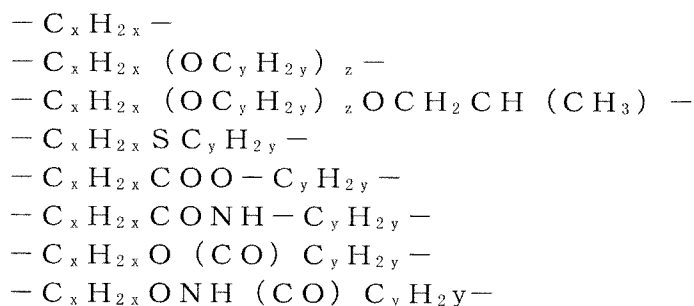
【0032】 Q 方面，尤其以以下中任一之構造為佳。



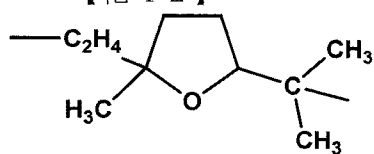
(式中， b' 同上述。)

【0033】上述式(2)中， R^1 獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子或者硫原子的碳數1~20的2價有機基(尤其為烴基)，且可含有醚鍵、酯鍵、醯胺鍵、胺基甲酸酯鍵或者硫化物鍵，亦可含有環狀構造。例如，單鍵以外的適宜

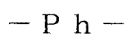
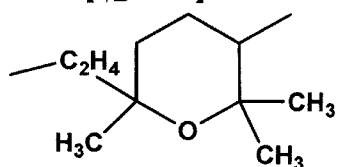
之構造方面，可舉例如以下者。又，下述例示中，以左側的鍵結鍵與Q(或Y)、右側的鍵結鍵與X鍵結為佳。



【化42】

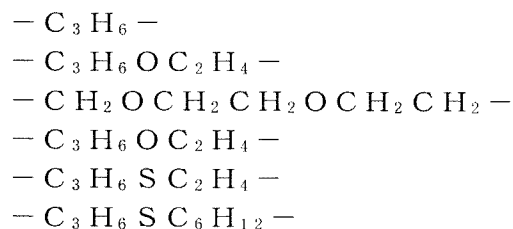


【化43】



(式中，x、y各自獨立為1~20的整數，較佳為x為1~10的整數，y為2~10的整數，z為1~6、較佳為1~3的整數，x+y及x+z×y為20以下。Ph為伸苯基。)

【0034】其中尤佳構造方面，可舉例如以下者。



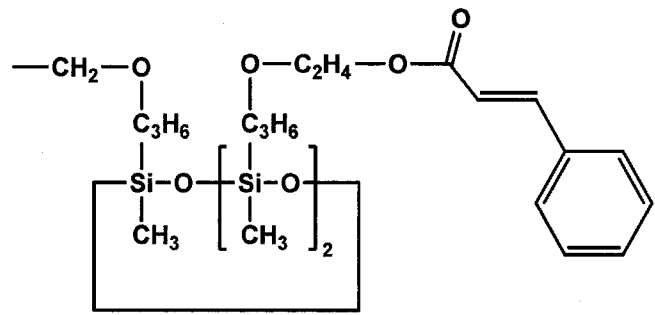
【0035】又，上述式(2)中，Y、Q、R¹不都是單鍵，為Rf與X之間存在具有由Y、Q、R¹所選出的1種或2種以上之連結基者。

【 0036 】 上述式(2)中，X獨立地為上述式(1)所表示之1價基或羥基，分子中之1~20個、較佳為1~12個、更佳為1~8個X為上述式(1)所表示之1價基。又，以X僅為式(1)所表示之1價有機基為佳。

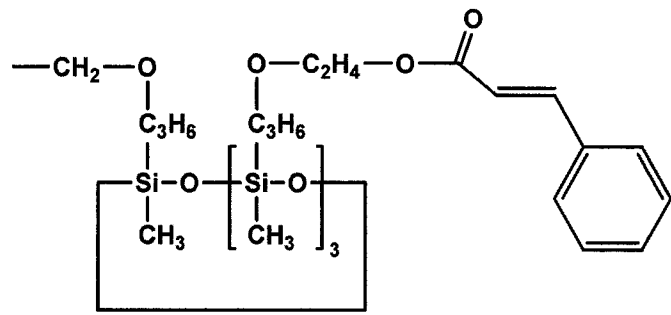
【 0037 】 上述式(2)中，b獨立地為1~9、較佳為1~6的整數，c獨立地為1~3的整數，較佳為1或2。

【 0038 】

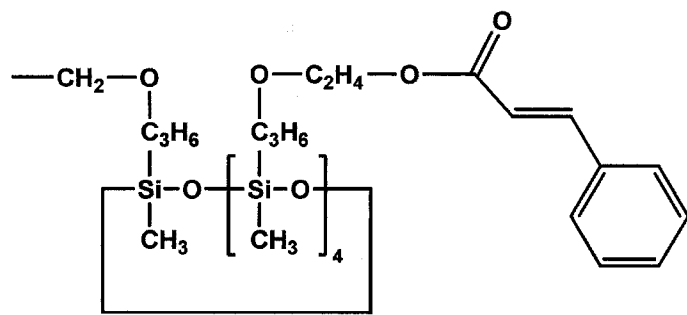
【化 4 4】



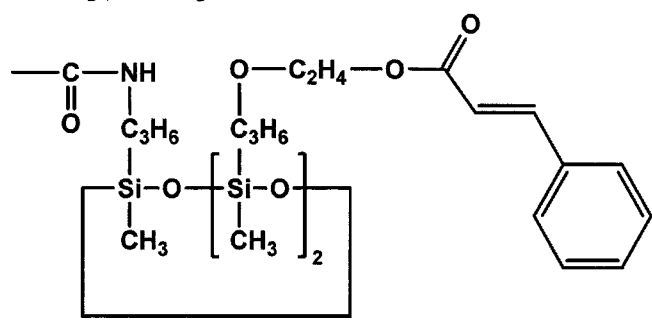
【化 4 5】



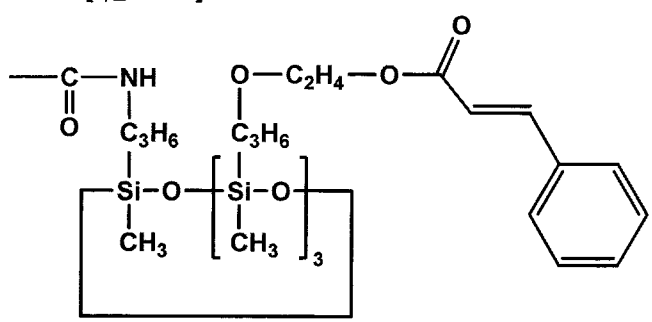
【化 4 6】



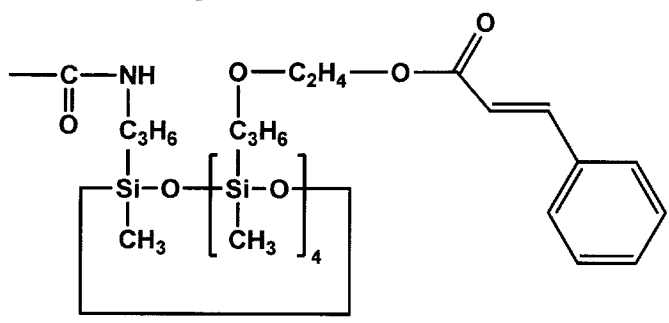
【化 4 7】



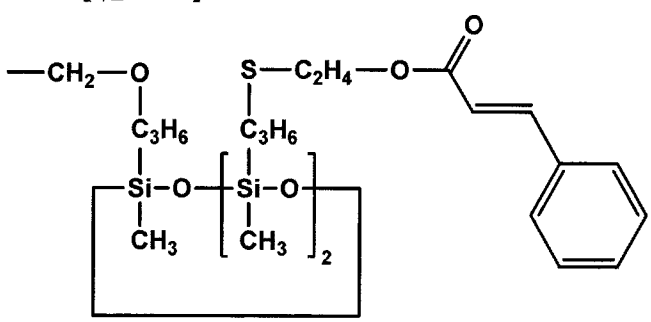
【化 4 8】



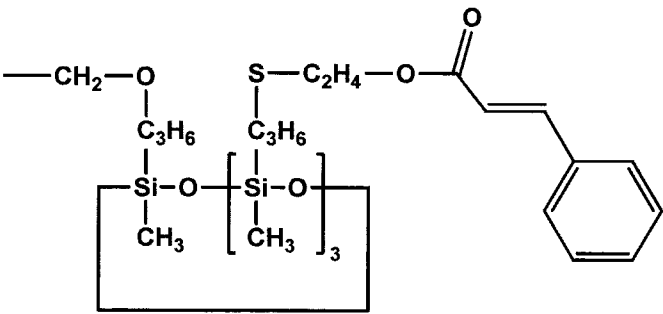
【化 4 9】



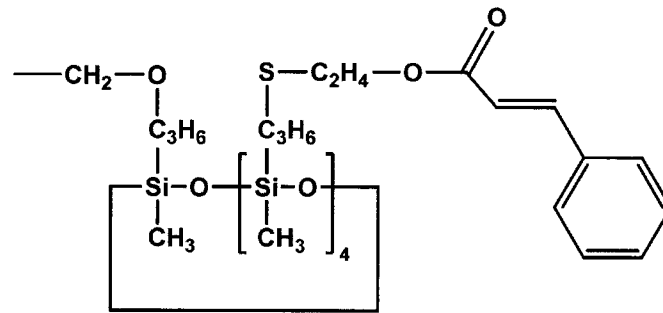
【化 5 0】



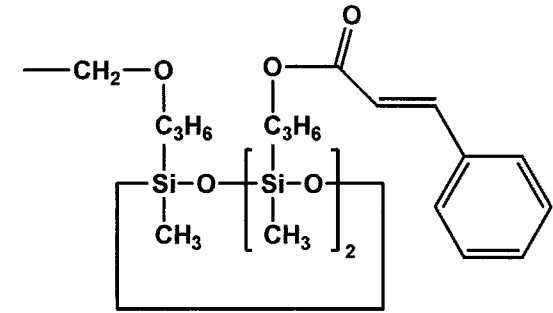
【化 5 1】



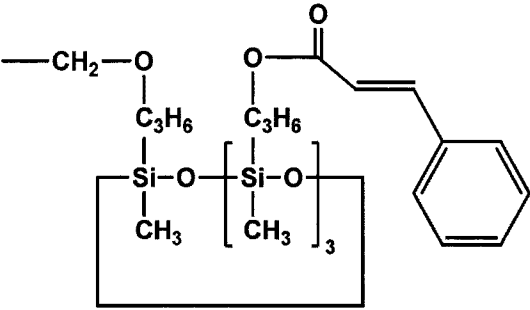
【化 5 2】



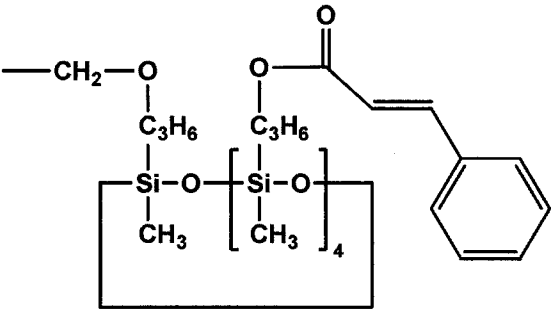
【化 5 3】



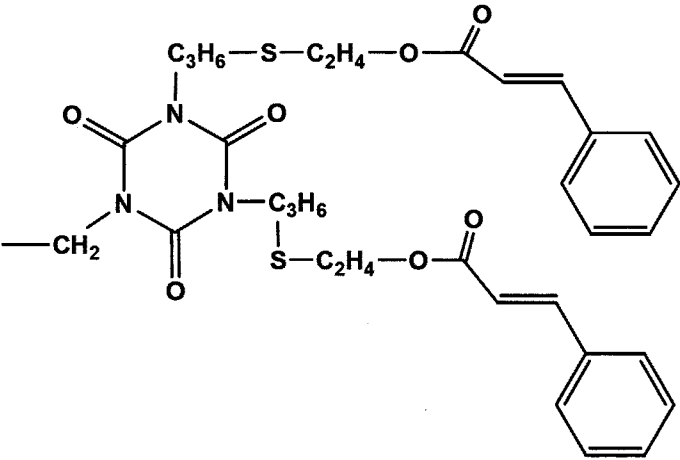
【化 5 4】



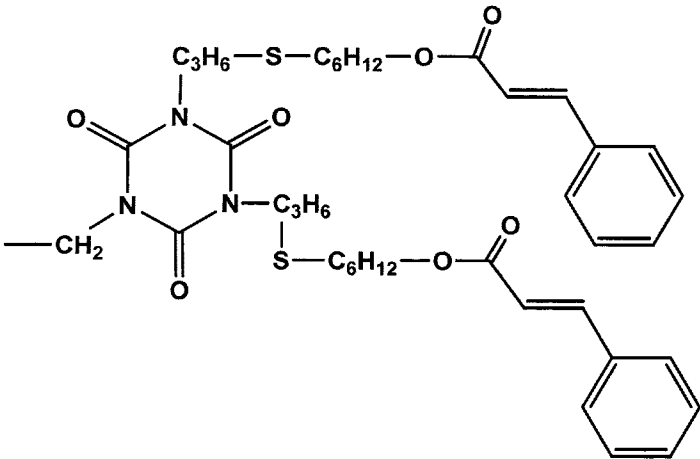
【化 5 5】



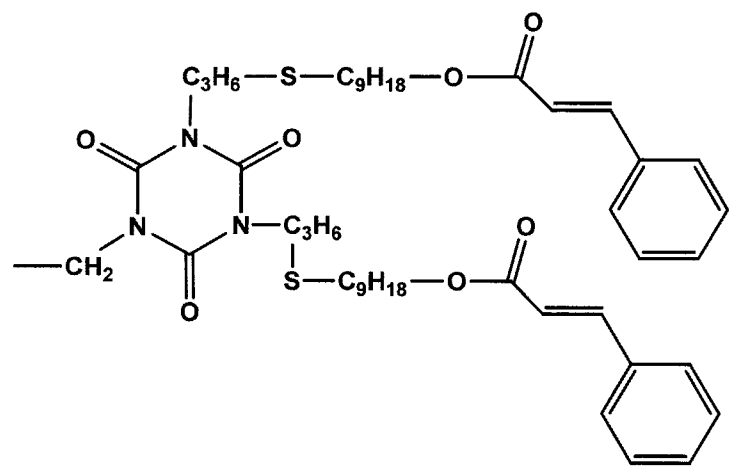
【化 5 6】



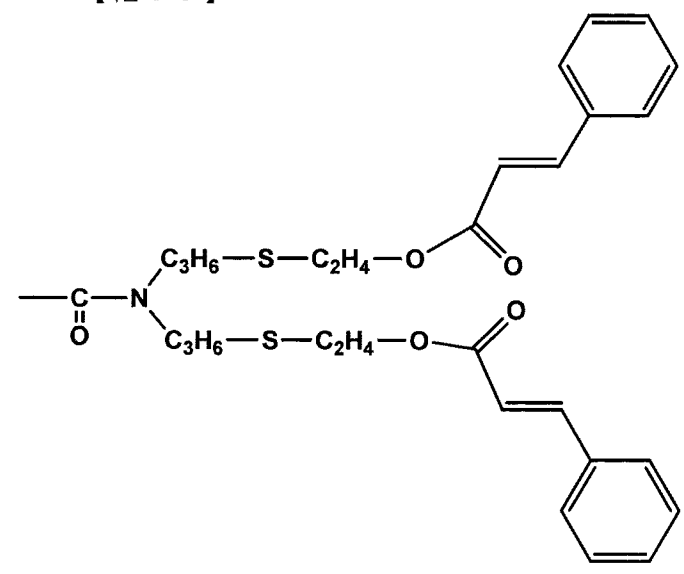
【化 5 7】



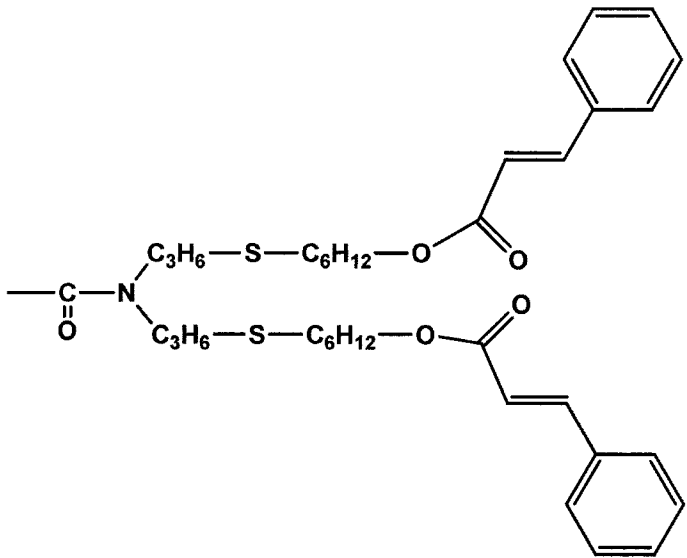
【化 5 8】



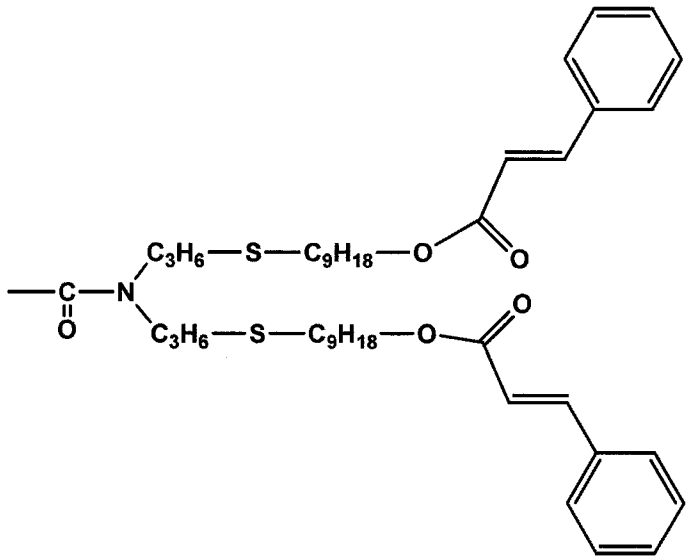
【化 5 9】



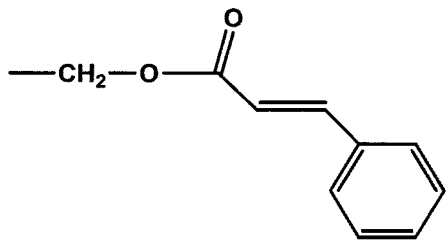
【化 6 0】



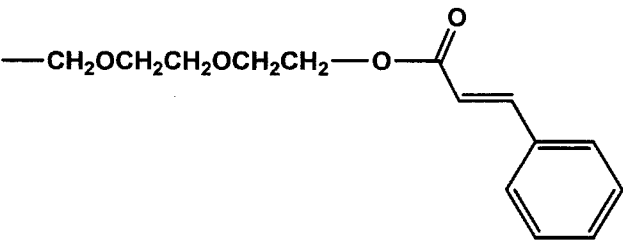
【化 6 1】



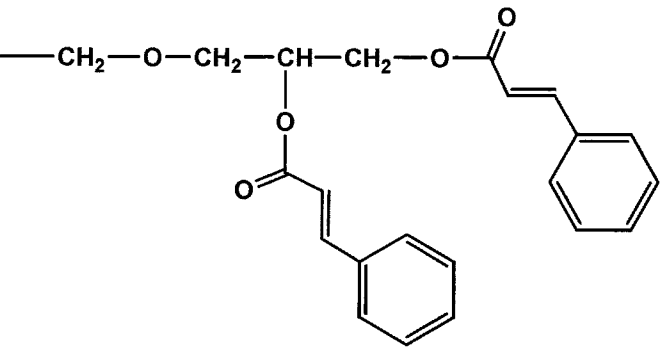
【化 6 2】



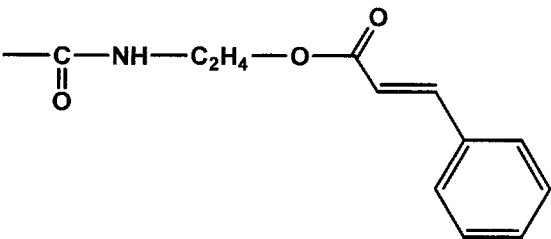
【化 6 3】



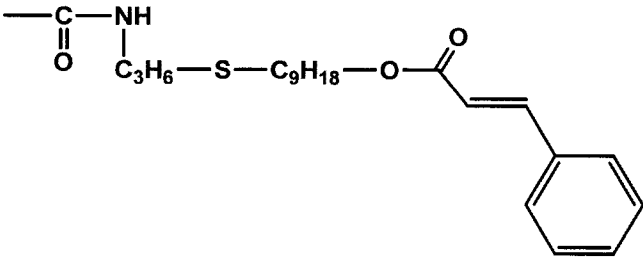
【化 6 4】



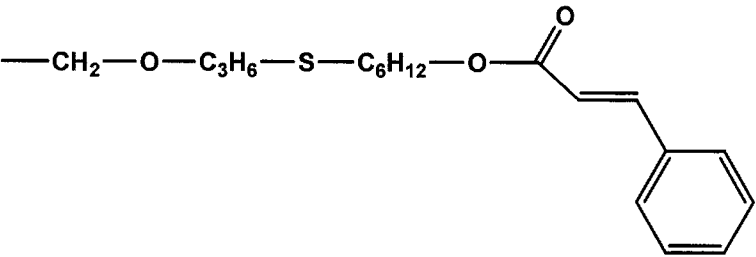
【化 6 5】



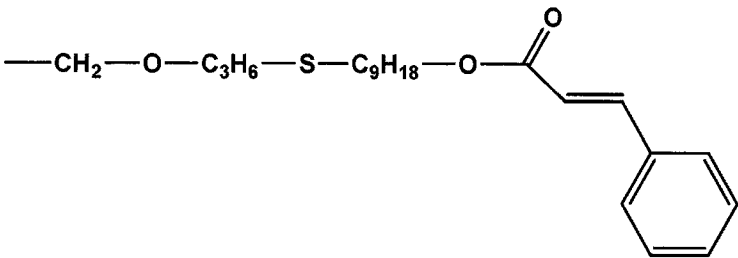
【化 6 6】



【化 6 7】

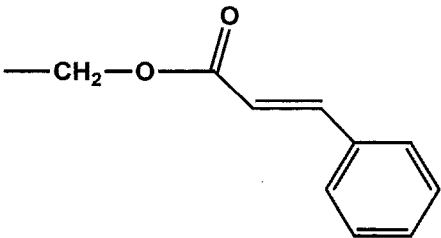


【化 6 8】

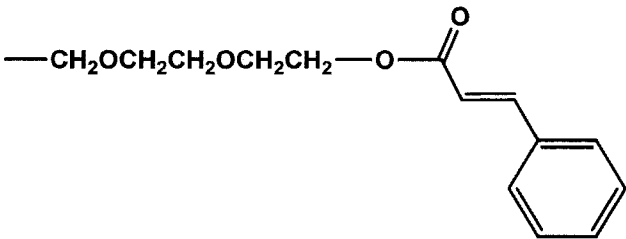


【0039】 此等之中，以下述式所示之構造為佳。

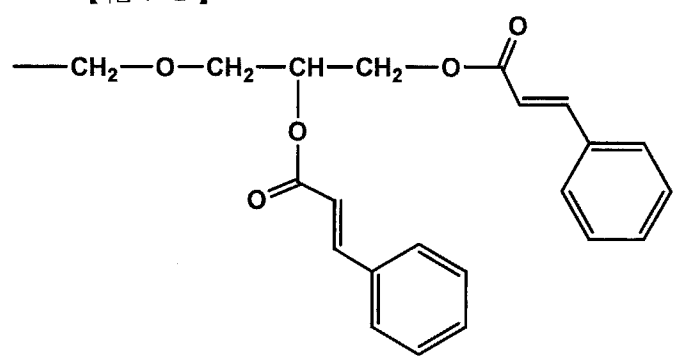
【化 6 9】



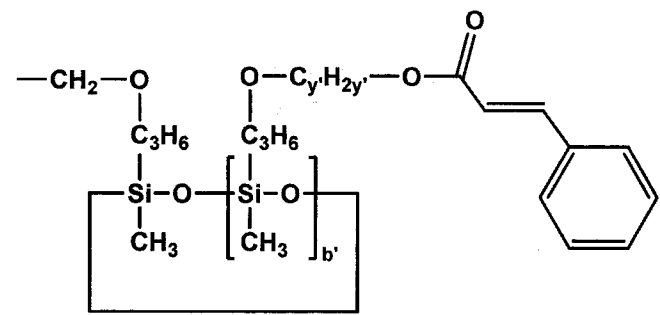
【化 7 0】



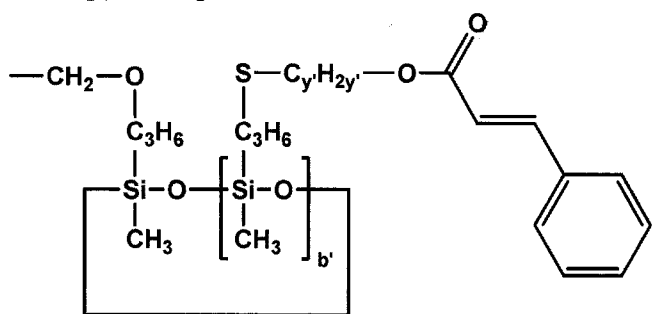
【化 7 1】



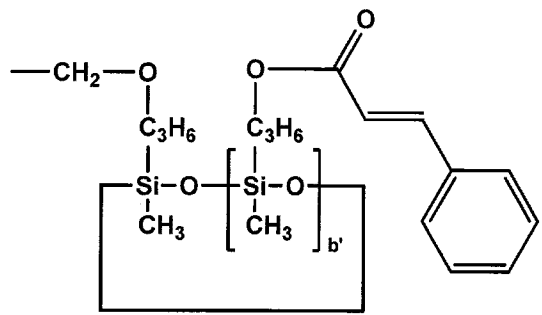
【化 7 2】

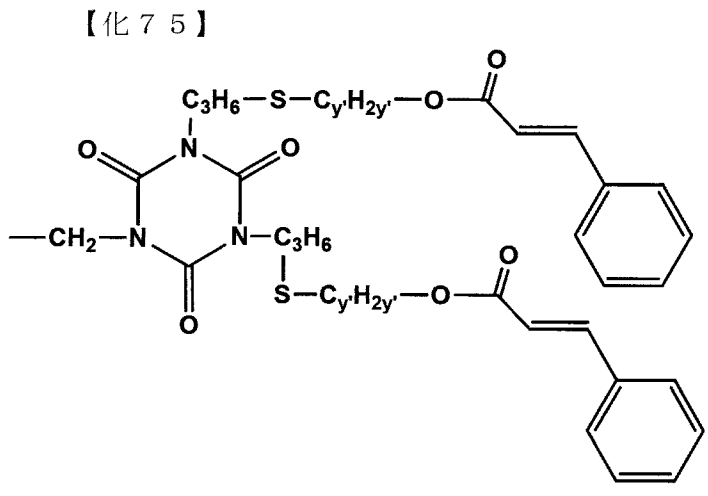


【化 7 3】



【化 7 4】





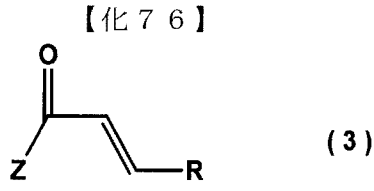
(式中，b'同上述，y'各單位獨立，為2~10的整數。)

【0040】本發明中含有氟聚醚基之化合物之製造方法雖不特別限定，但特別具體例方面，可舉例如以下的2種方法。

【0041】

[製造方法1]

第1製造方法方面，為使含有氟聚醚基之醇化合物與以下的一般式(3)所表示之酸鹵化物反應，形成酯鍵之方法。

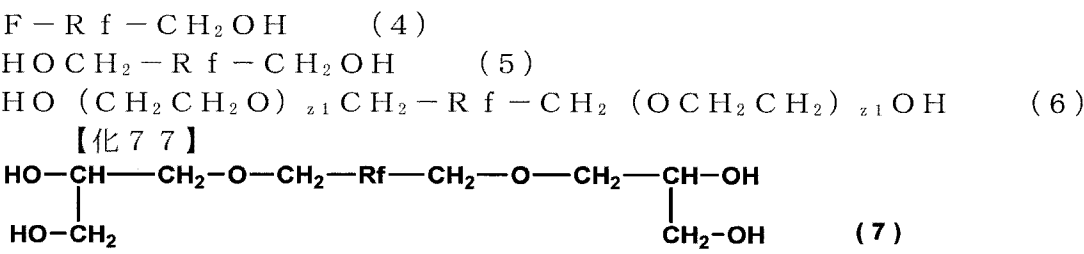


(式中，R同上述。Z為鹵素原子，尤以氯原子為佳。)

【0042】在此，式(3)所表示之酸鹵化物方面，例如 trans-桂皮醯基氯化物、trans-4-甲基桂皮醯基氯化物、trans-3-甲基桂皮醯基氯化物、trans-2-甲基桂皮醯基氯化

物、trans-4-(三氟甲基)桂皮醯基氯化物、trans-4-溴桂皮醯基氯化物、trans-3-溴桂皮醯基氯化物、trans-2-溴桂皮醯基氯化物、trans-4-氟桂皮醯基氯化物、trans-3-氟桂皮醯基氯化物、trans-2-氟桂皮醯基氯化物、trans-4-甲氧基桂皮醯基氯化物、trans-3-甲氧基桂皮醯基氯化物、trans-2-甲氧基桂皮醯基氯化物、trans-4-十六基氧基桂皮醯基氯化物、trans-3-溴-4-十六基氧基桂皮醯基氯化物、trans-3-溴-4-甲氧基桂皮醯基氯化物等。此等之中，以trans-桂皮醯基氯化物為佳。

【0043】又，含有氟聚醚基之醇化合物不特別限定其構造，可舉例如以下所示之一般式(4)、(5)、(6)、(7)所表示之構造者。



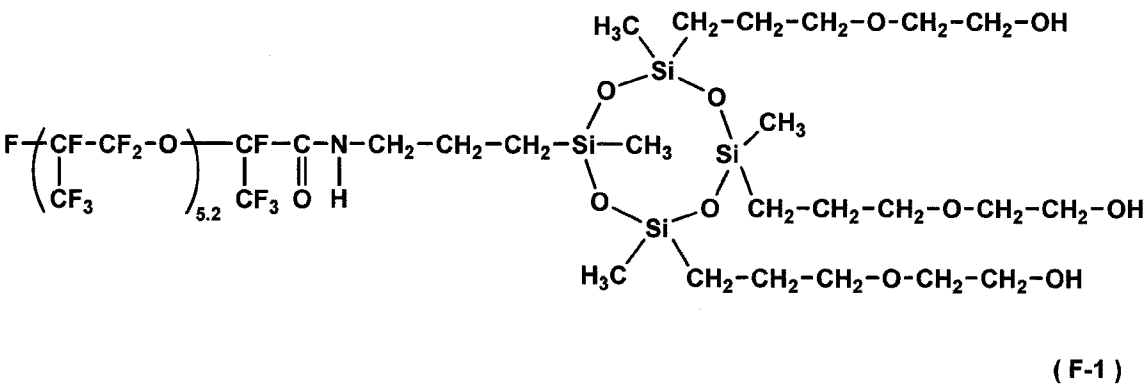
(式中，Rf同上述，z1獨立地為1~6的整數。)

【0044】又，市售之末端具有羥基的含有氟聚醚基之醇化合物方面，可舉例如Solvay Specialty Polymers公司的Fomblin D2、Fomblin D4000、Fomblin D6000等之Fomblin D系列、Fomblin T4、Fluorolink 5147X、Fluorolink 5148X。

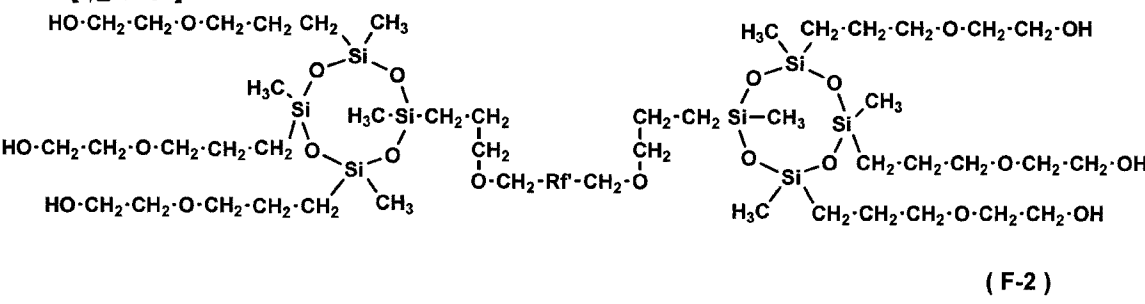
【0045】進一步含有氟聚醚基之醇化合物的習知上適

宜之構造方面，可使用特開2013-237824號公報(專利文獻4)所例示之以下的化合物、

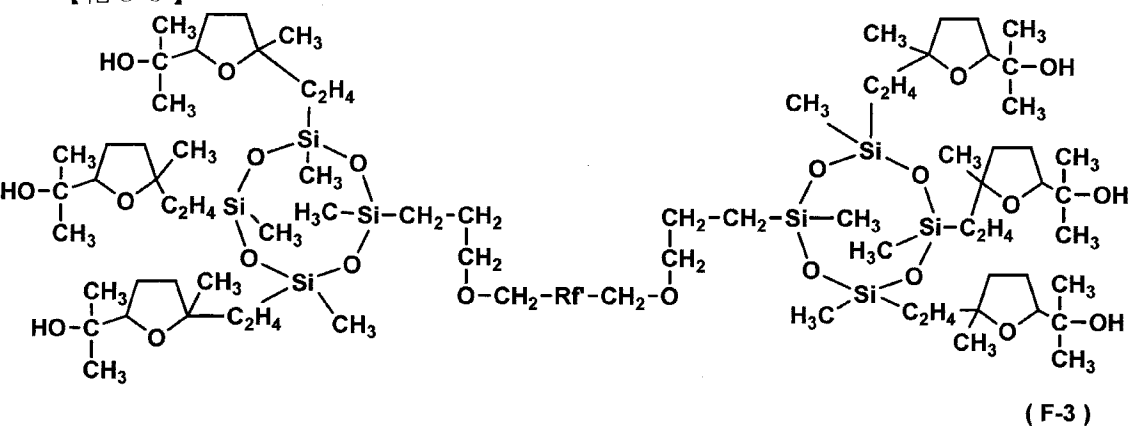
【化78】



【化79】



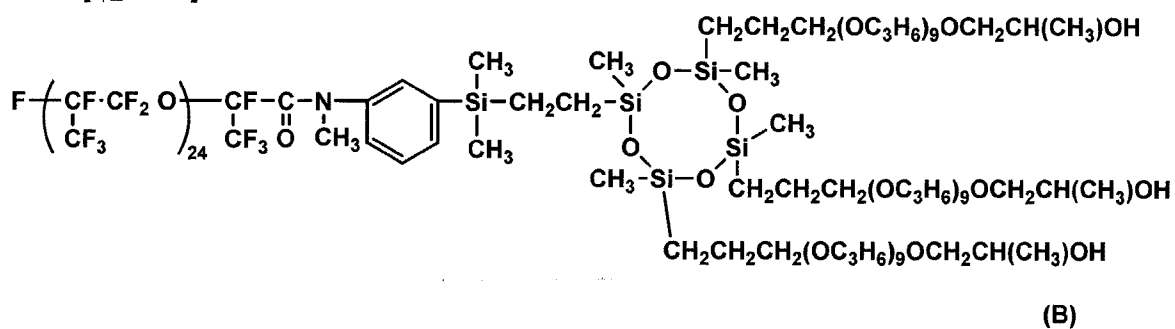
【化80】



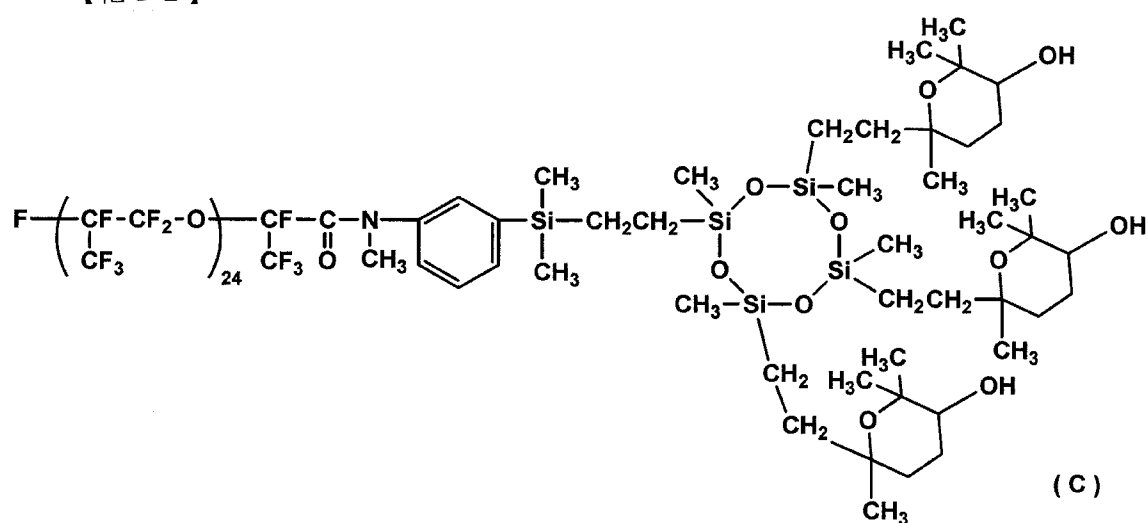
$\text{Rf}' : -\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_q(\text{OCF}_2)_p\text{OCF}_2-$
($q/p = 0.9$, $p+q \cong 4.5$)

【0046】特開2015-189843號公報(專利文獻5)所例示之以下的化合物、

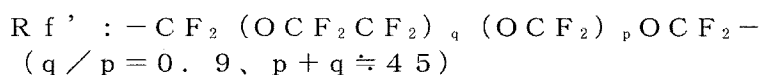
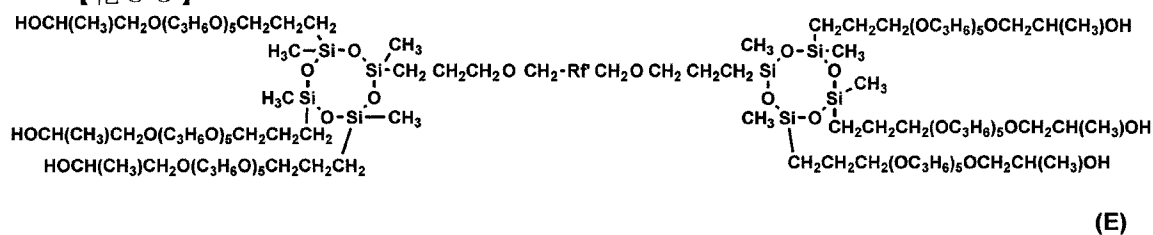
【化 8 1】



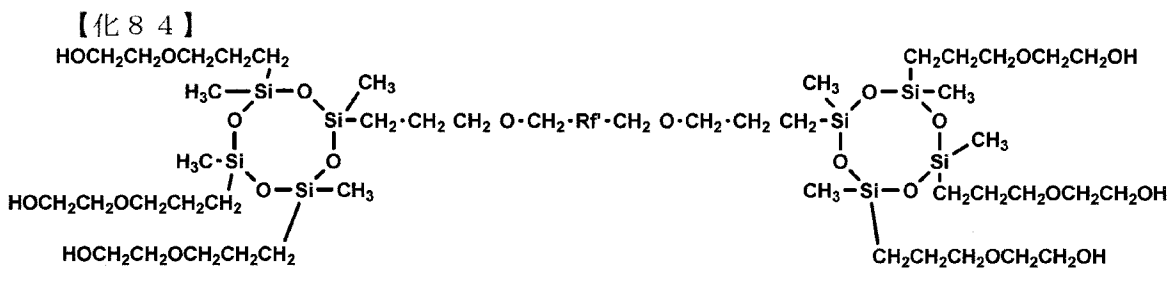
【化 8 2】



【化 8 3】

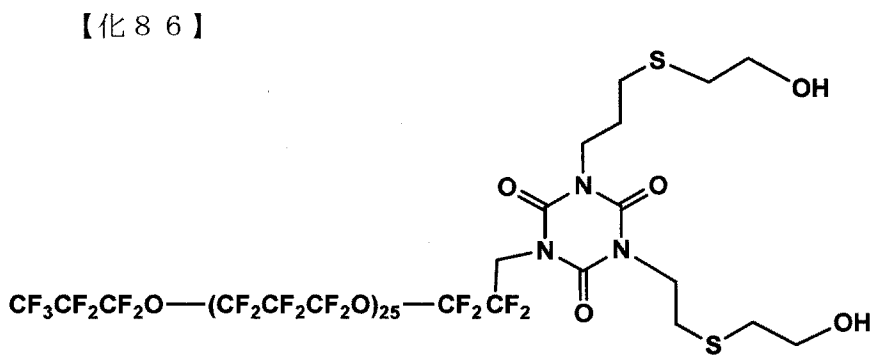
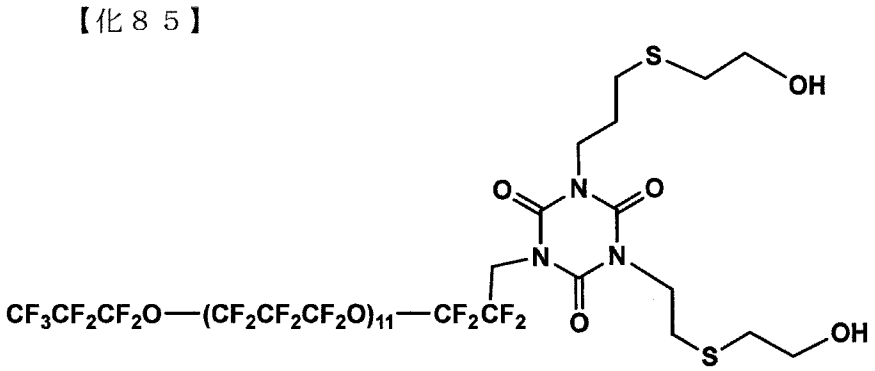


【0047】特開2017-190429號公報(專利文獻6)所例示
之以下的化合物、

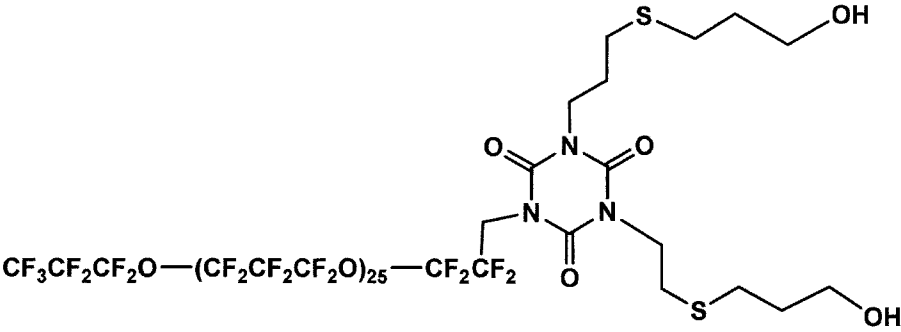


R f ' : - C F ₂ O (C F ₂ O) _{p 2} (C F ₂ C F ₂ O) _{q 2} C F ₂ -
(q 2 / p 2 = 1 . 2 、 p 2 + q 2 ≧ 1 8 . 5)

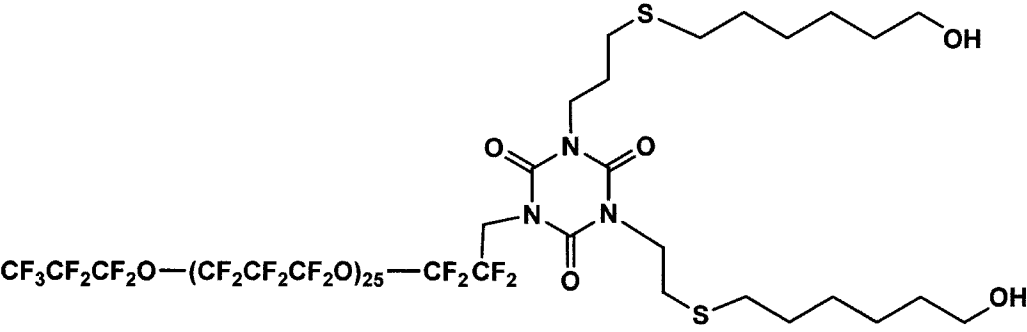
【 0048】特開 2021-175782號公報(專利文獻7)所例示
之以下的化合物



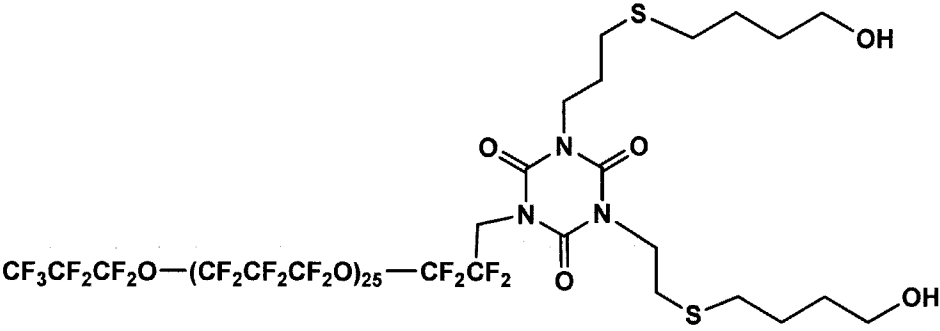
【化 8 7】



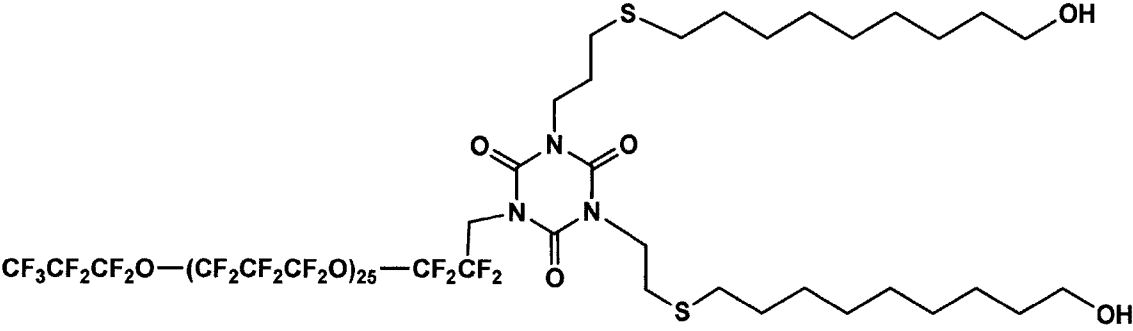
【化 8 8】



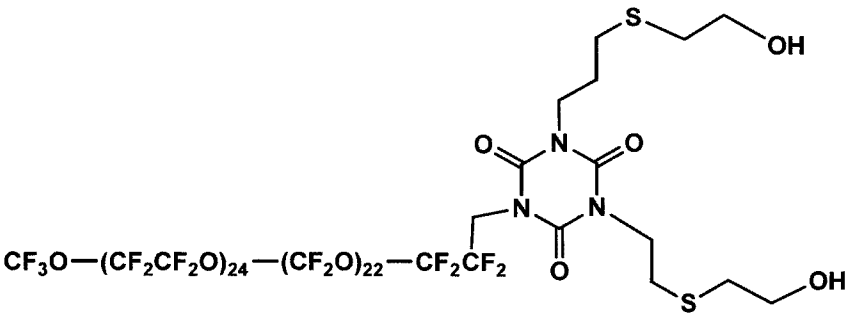
【化 8 9】



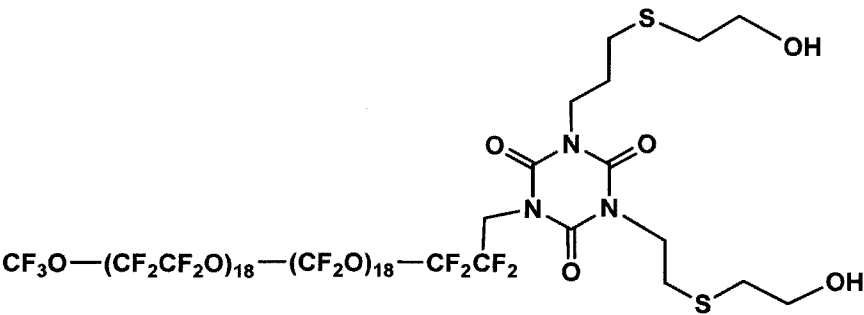
【化 9 0】



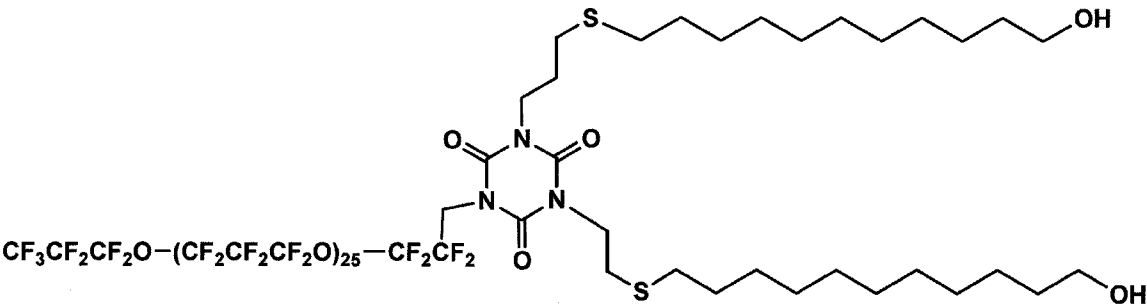
【化 9 1】



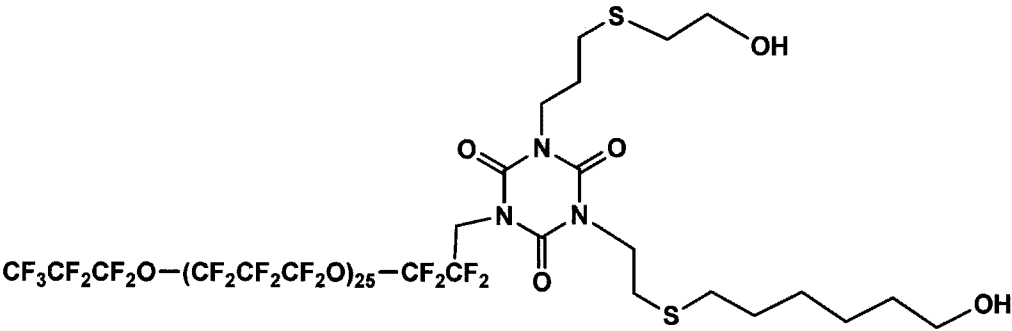
【化 9 2】



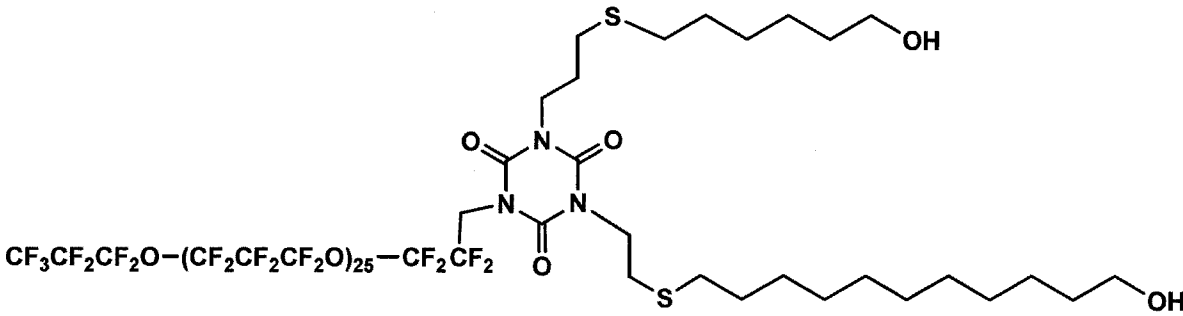
【化 9 3】



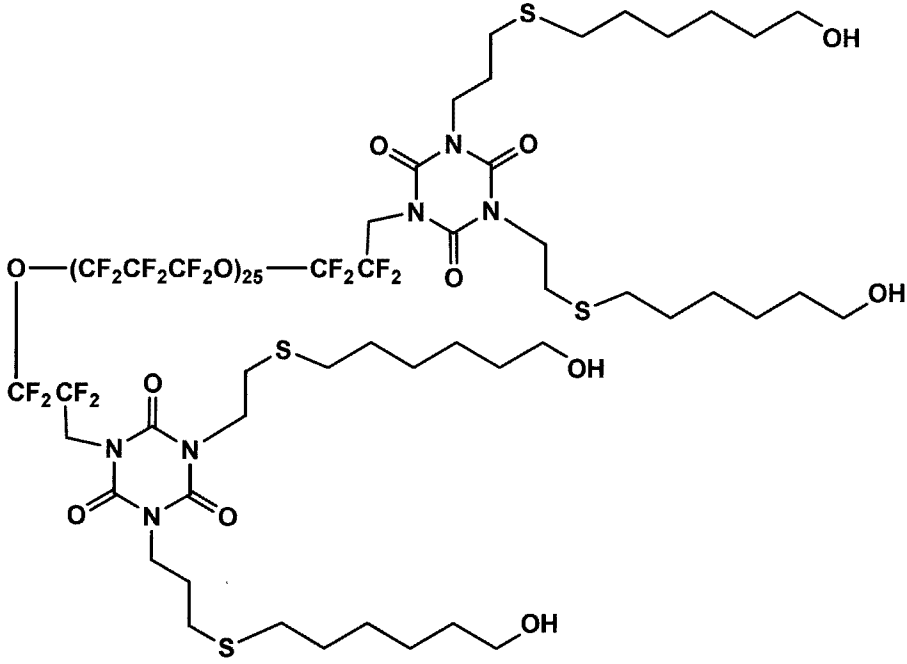
【化 9 4】



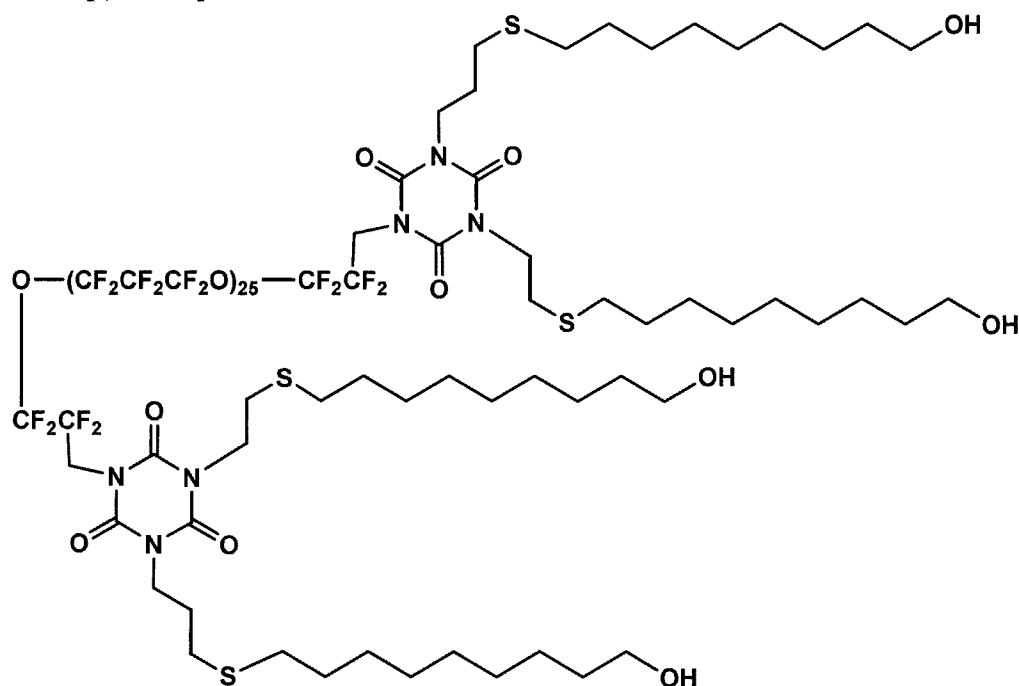
【化 9 5】



【化 9 6】



【化 9 7】



等。

【0049】第1製造方法，為使含有氟聚醚基之醇化合物與式(3)所表示之酸鹵化物反應，形成酯鍵。

反應之際，期望加入相對於含有氟聚醚基之醇化合物的羥基量的合計為等莫耳以上之式(3)所表示之酸鹵化物並使其反應，而使全部羥基反應，但含有氟聚醚基之醇化合物具有複數羥基之情況，為可在至少一個羥基導入式(1)所表示之1價基之量即可。具體上，相對於反應系中之含有氟聚醚基之醇化合物中之羥基量，以使用式(3)所表示之酸鹵化物0.5~6倍莫耳、尤其0.7~4倍莫耳來進行反應為佳。過多時，多餘的式(3)所表示之酸鹵化物的除去變得困難，過少時，殘存完全未導入式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之醇化合物之可能性變高。

【0050】含有氟聚醚基之醇化合物與式(3)所表示之

酸鹵化物反應之酯生成反應，以使用酸受體為佳，使用方法方面，係將含有氟聚醚基之醇化合物、式(3)所表示之酸鹵化物、及酸受體進行混合攪拌。酸受體方面，可使用三乙基胺、各種3級胺、二氮雜雙環十一烯、二氮雜雙環壬烯、吡啶、尿素等習知化合物。

酸受體的使用量，相對於式(3)所表示之酸鹵化物，以0.9~3倍莫耳左右為佳。過少則未被捕捉的酸變得大量殘存，過多則有多餘的酸受體的除去變得困難之情形。

【0051】又，反應之際，亦可因應必要以適當的溶劑稀釋，進行反應。如此之溶劑方面，為不與含有氟聚醚基之醇化合物的羥基、或式(3)所表示之酸鹵化物的鹵素原子反應的溶劑，則不被特別限制而可使用，具體上，例如甲苯、二甲苯、異辛烷等之烴系溶劑、四氫呋喃(THF)、二異丙基醚、二丁基醚等之醚系溶劑、丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑、*m*-二甲苯六氟化物(別名：六氟間二甲苯)、苯並三氟化物等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等。該溶劑可在反應後以減壓餾去等之習知手法除去，亦可因應目的用途直接用作為稀釋溶液。

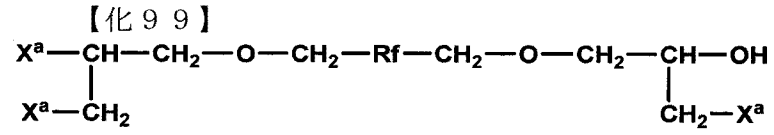
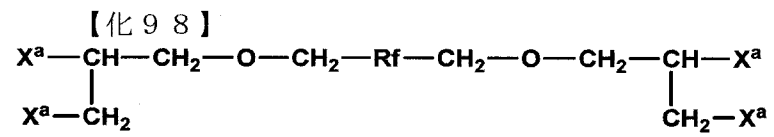
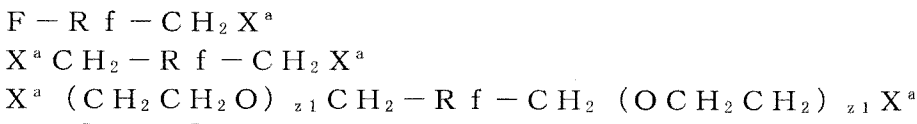
溶劑的使用量雖不特別限制，相對於反應成分的總質量，以10倍以下為佳。溶劑的使用量過多則有反應速度大幅降低之情形。

【0052】上述反應在0~150℃、較佳為10~90℃的溫度，進行1分鐘~500小時、較佳為10分鐘~48小時。反應溫

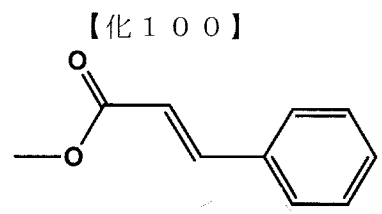
度過低則有反應速度變得過慢之情形，反應溫度過高則有捕捉產生之酸變得困難等之問題。

【0053】反應完畢後，將未反應的式(3)所表示之酸鹵化物及溶劑、酸受體等以餾去、吸附、過濾、洗淨等之方法進行除去、精製，可得到本發明之含有氟聚醚基之化合物。

【0054】第1製造方法所得到具體的本發明之具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物方面，可舉例如下述所示者。

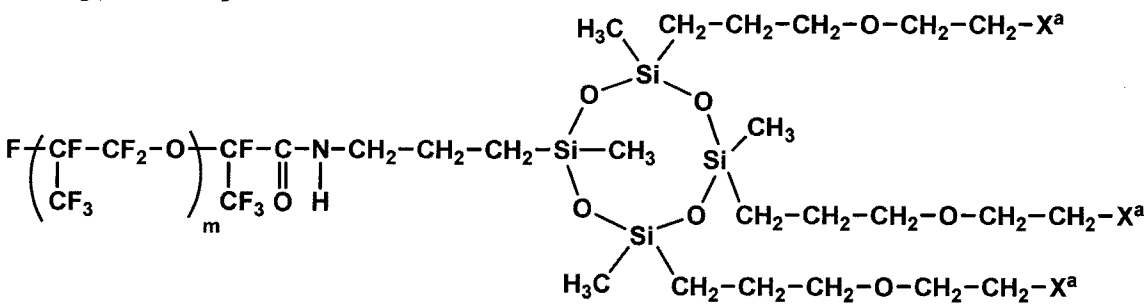


(式中，Rf同上述，z1獨立地同上述，X^a為以下的基。)



【0055】進一步除此之外的具體的構造例方面，可舉例如下者。

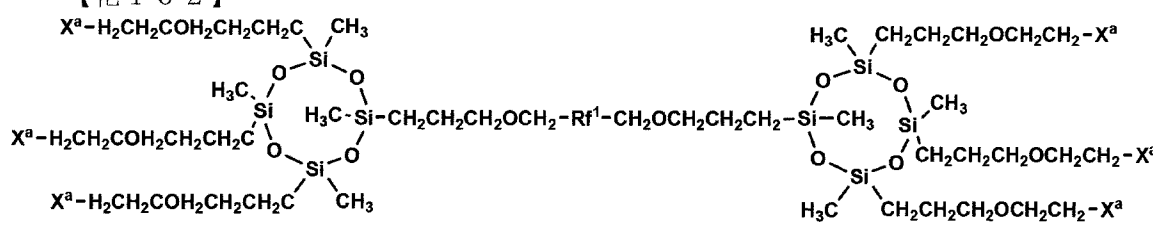
【化 1 0 1】



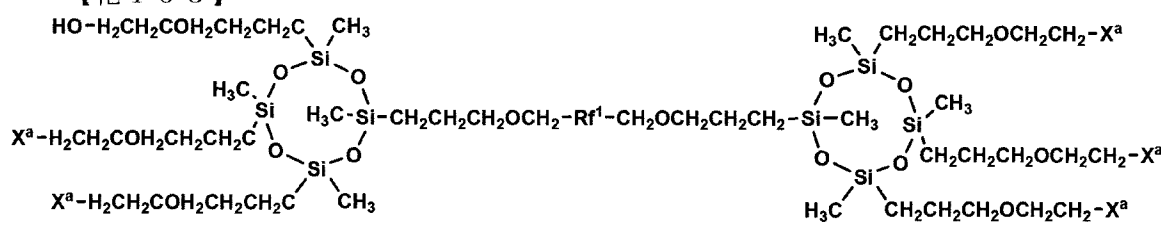
(式中， X^a 、 m 同上述。)

【 0056】

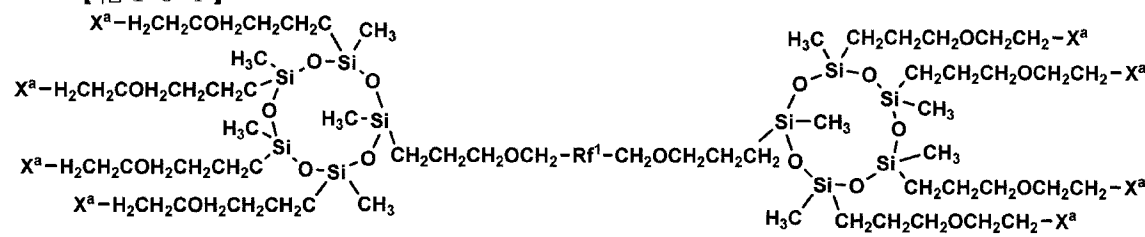
【化 1 0 2】



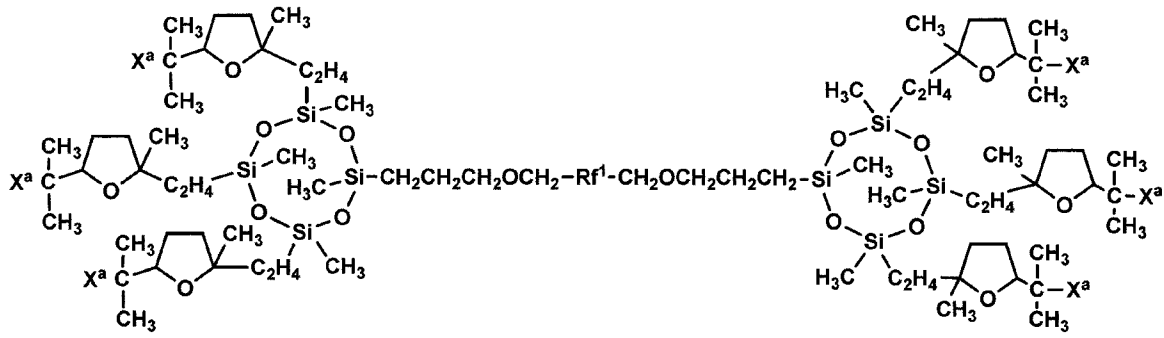
【化 1 0 3】



【化 1 0 4】



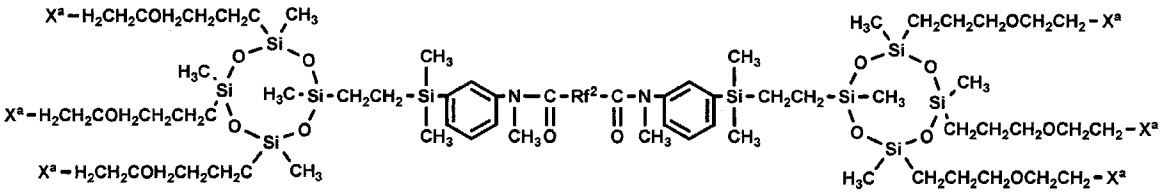
【化 1 0 5】



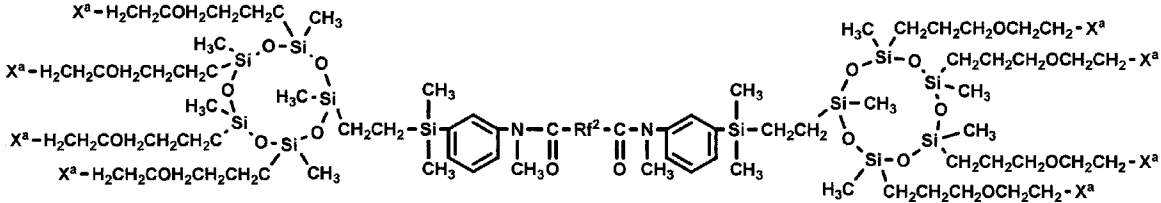
(式中，Rf¹為 -CF₂O(CF₂O)_{d1}(CF₂CF₂O)_{e1}CF₂- 或 -CF₂O(CF₂O)_{d1}(CF₂CF₂O)_{e1}(CF₂CF₂CF₂O)_{f1}CF₂-。X^a、d1、e1同上述。)

【 0057】

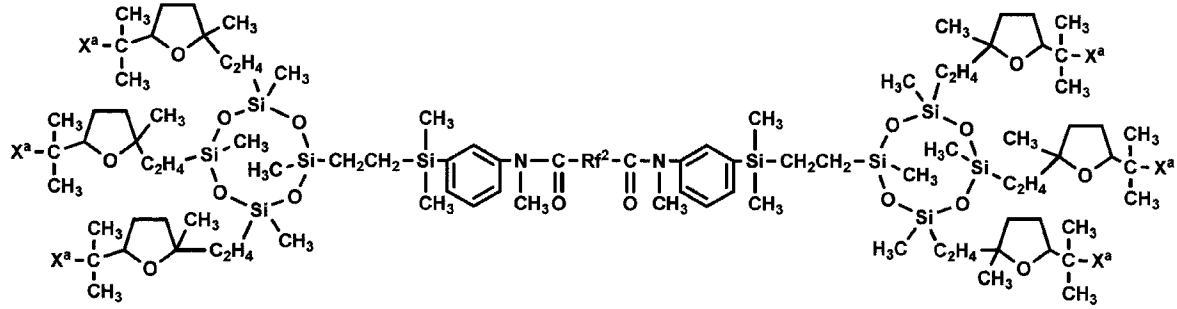
【化 1 0 6】

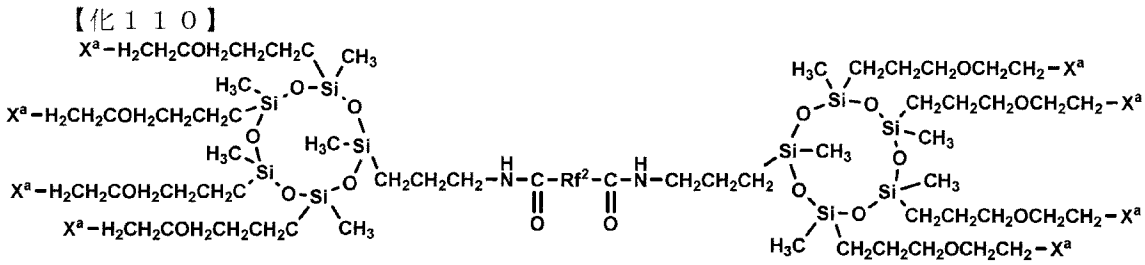
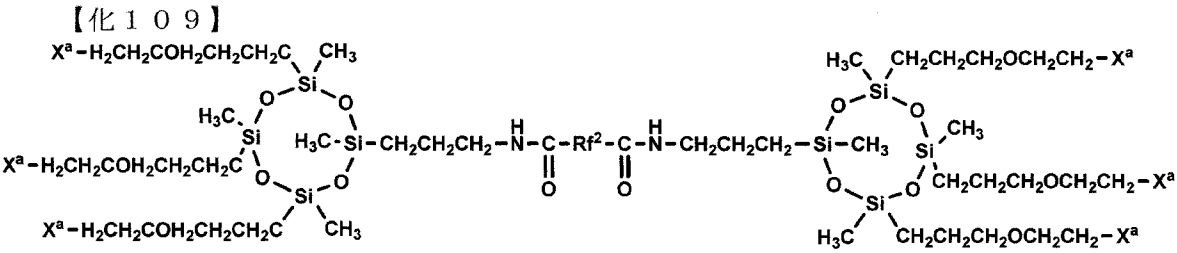


【化 1 0 7】

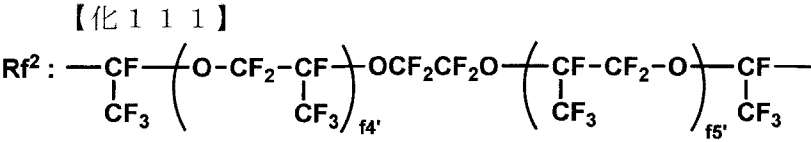


【化 1 0 8】



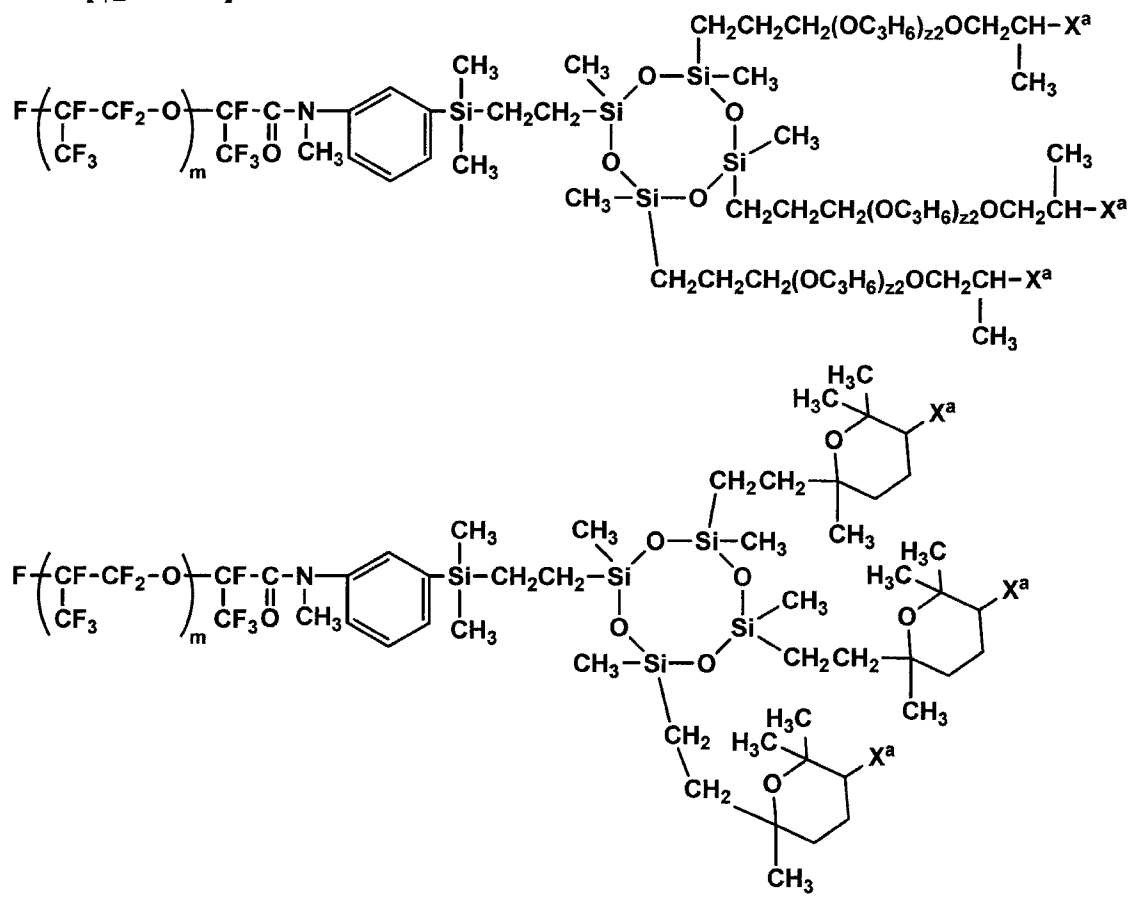


[式中，X^a同上述。Rf²為下述式所表示之基。

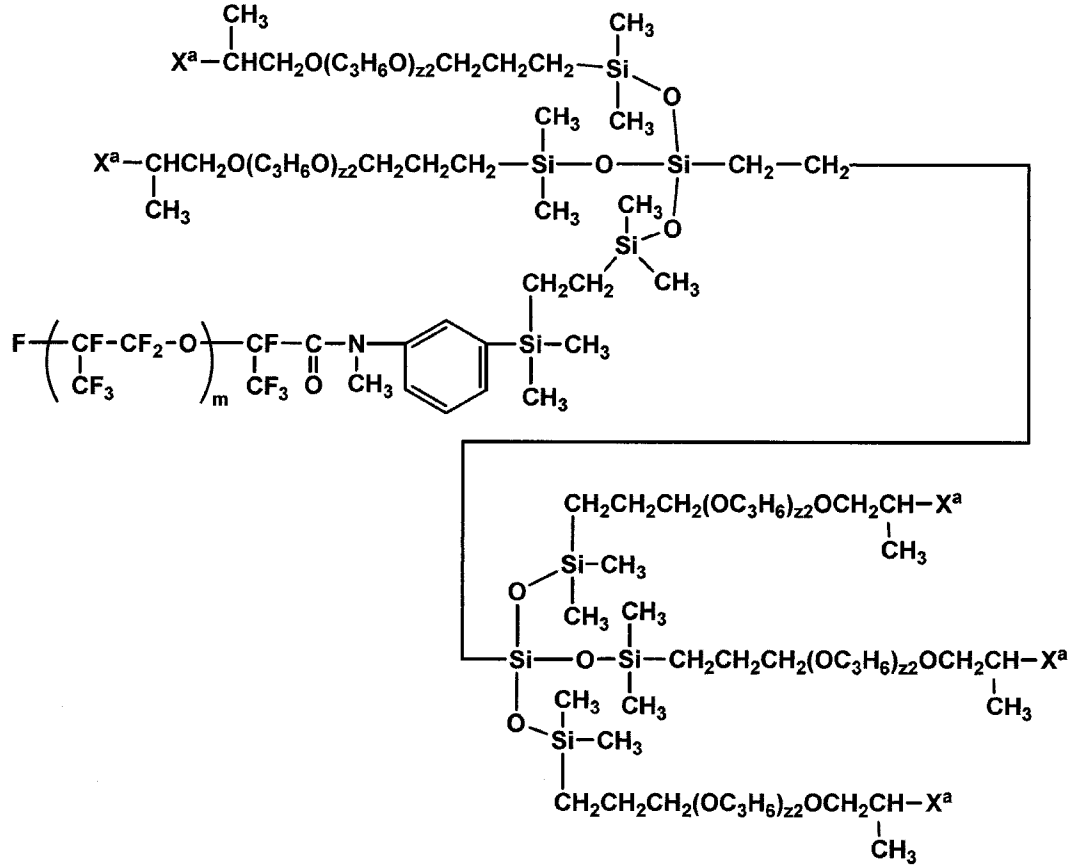


【 0058】

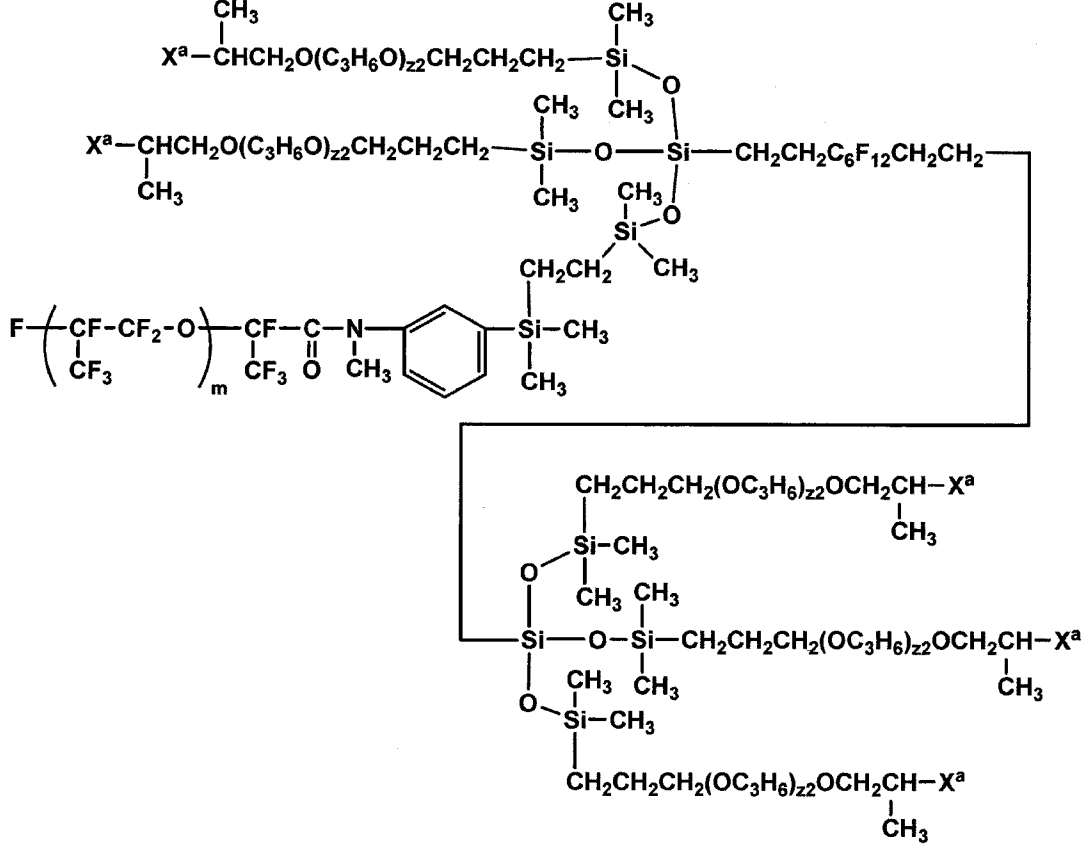
【化 1 1 2】



【化 1 1 3】



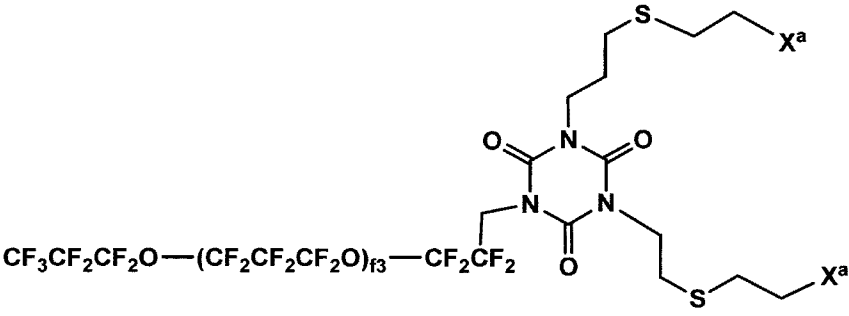
【化 1 1 4】



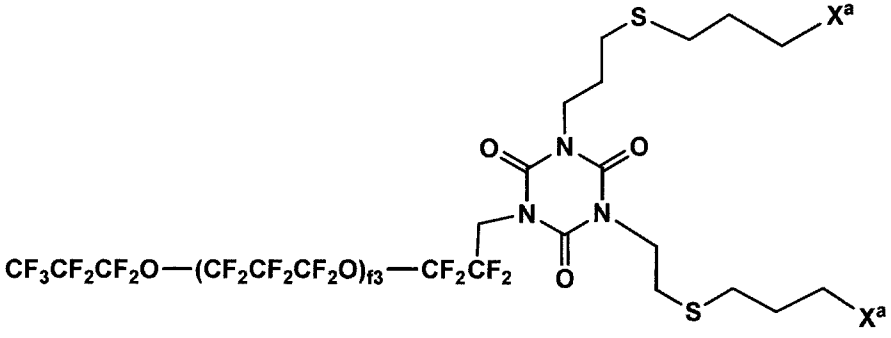
(式中， X^a 、 m 同上述。 z_2 獨立地為1~6的整數。)

【0059】

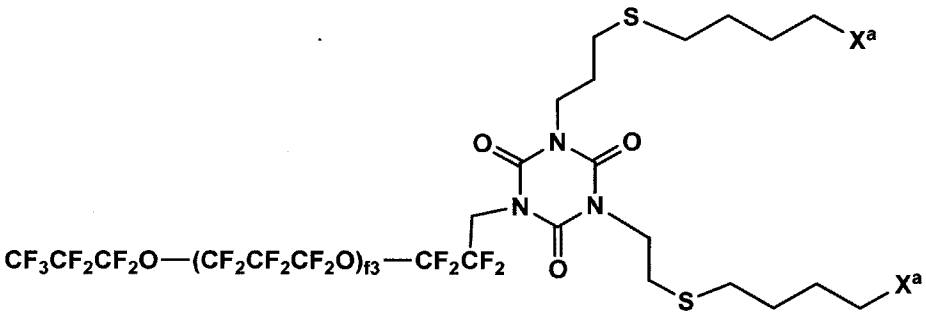
【化115】



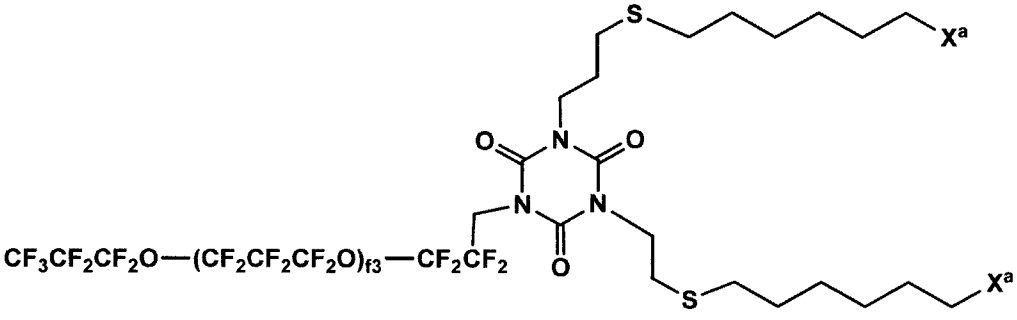
【化116】



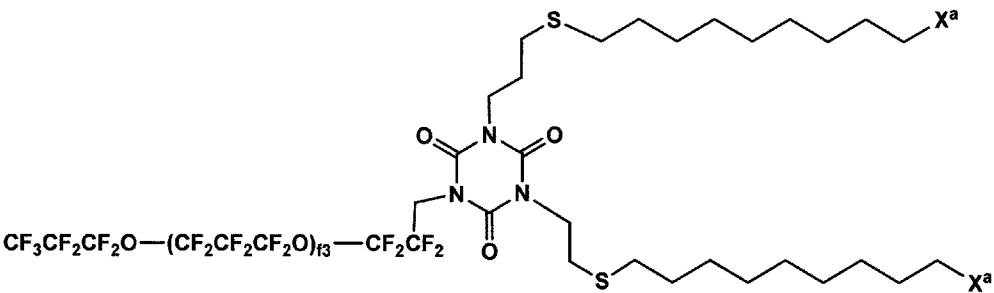
【化117】



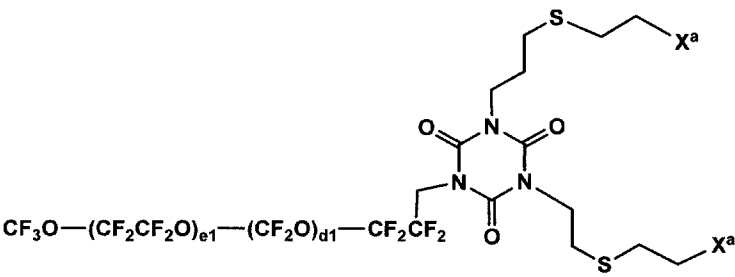
【化118】



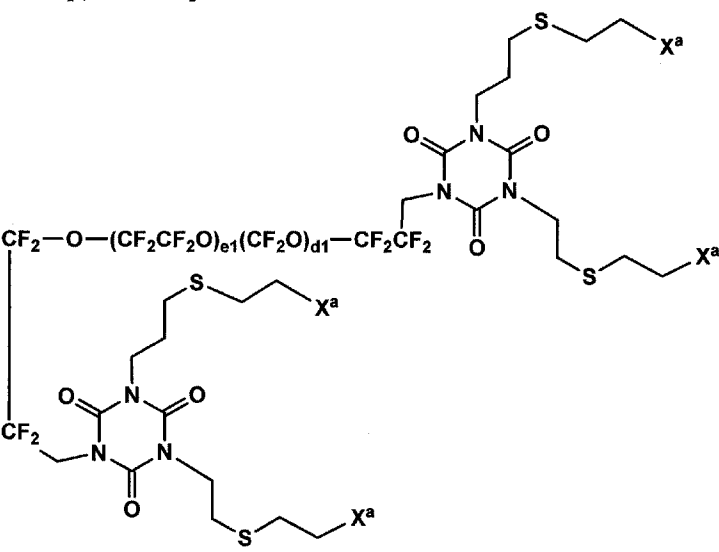
【化 1 1 9】



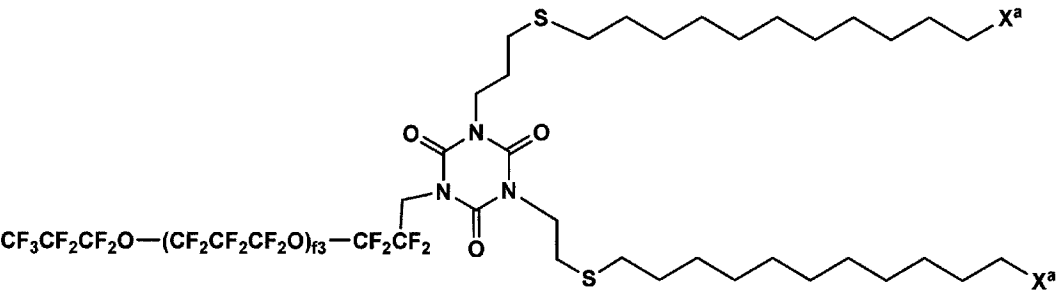
【化 1 2 0】



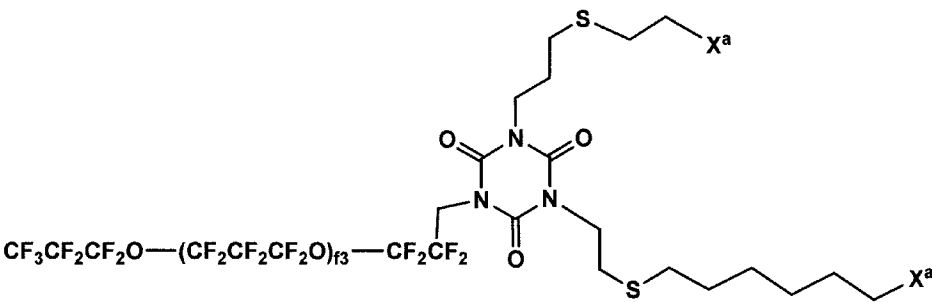
【化 1 2 1】



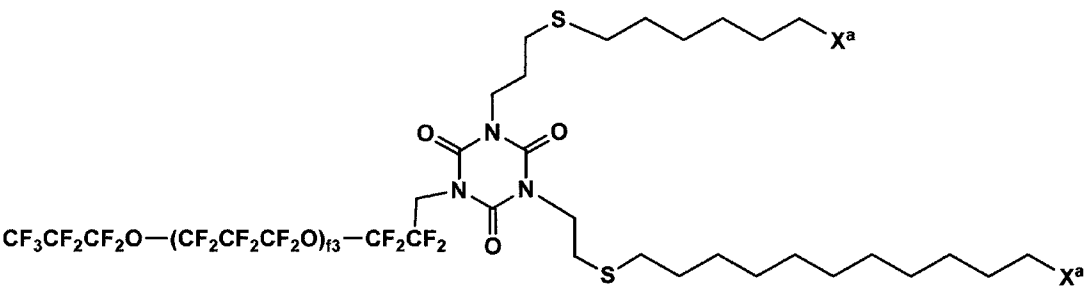
【化 1 2 2】



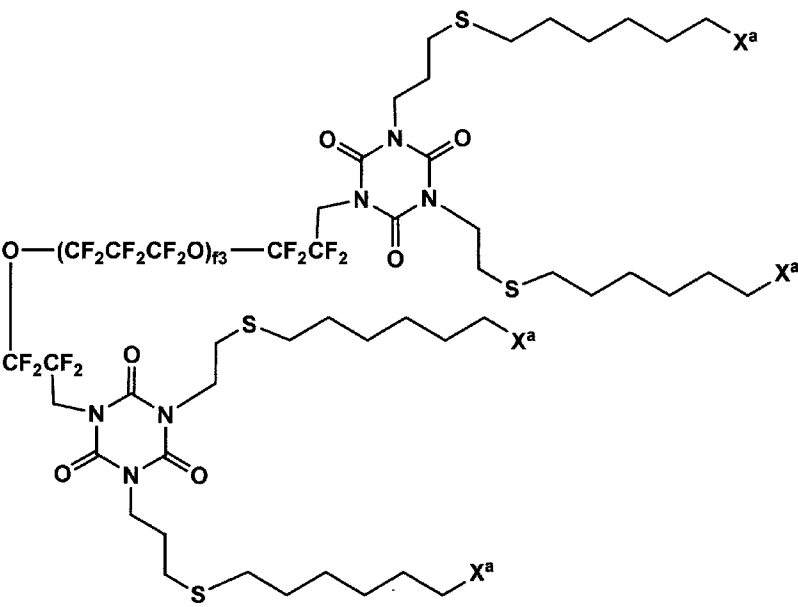
【化 1 2 3】



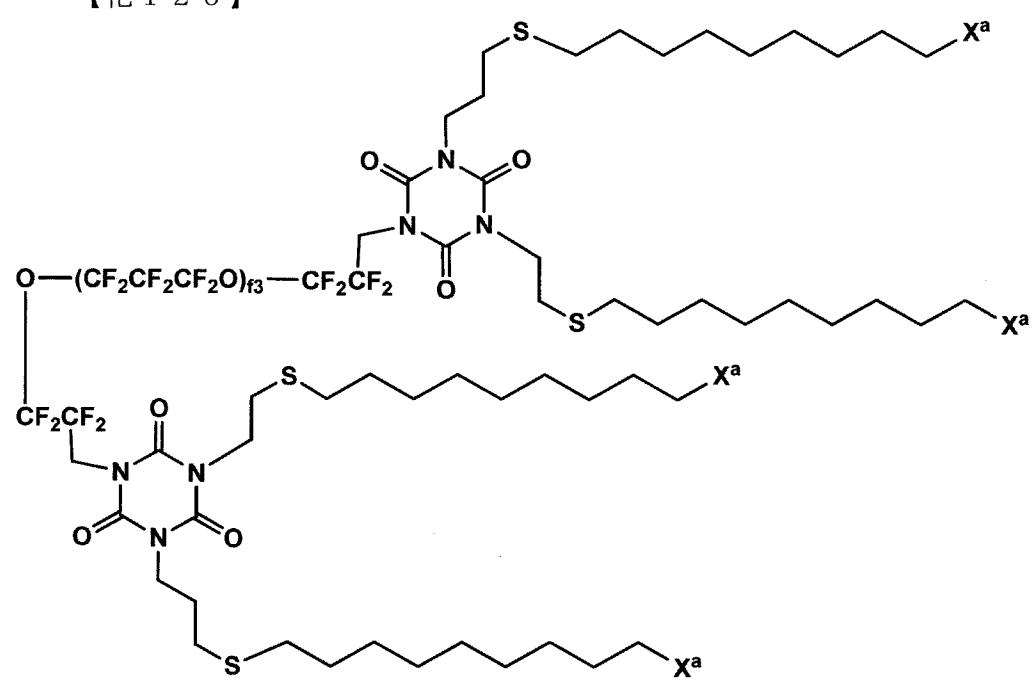
【化 1 2 4】



【化 1 2 5】



【化 1 2 6】

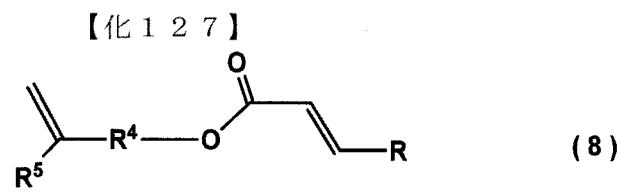


(式中， X^a 、 $d1$ 、 $e1$ 、 $d1$ 與 $e1$ 的合計、 $f3$ 同上述。)

【 0060】

[製造方法2]

又，本發明之含有氟聚醚基之化合物的第2製造方法方面，例如氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物加成以下的一般式(8)所表示之化合物



(式中， R 同上述， R^4 為2價有機基， R^5 為氫原子或者1價有機基。)

之方法。

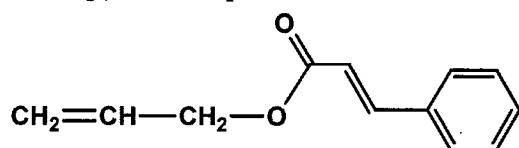
【 0061】 在此，式(8)中， R 同前述。

R^4 為2價有機基，較佳為碳數1~18的2價烴基，可含有氧原子、氮原子或者硫原子，較佳為亞甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基、伸己基、或者此等之基與醚鍵結性氧所構成的2價醚構造。尤其以亞甲基為佳。

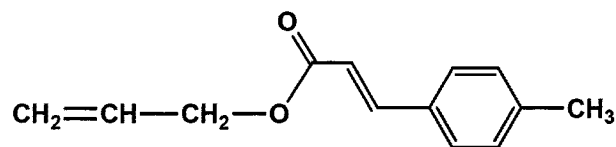
R^5 為氫原子或者1價有機基，較佳為氫原子或碳數1~8的烴基，再較佳為氫原子或甲基。

【0062】式(8)所表示之化合物方面，可舉例如下者。

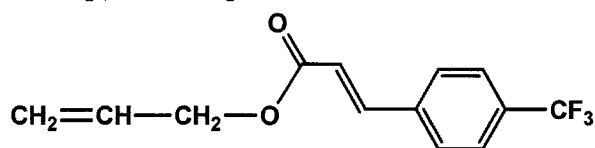
【化128】



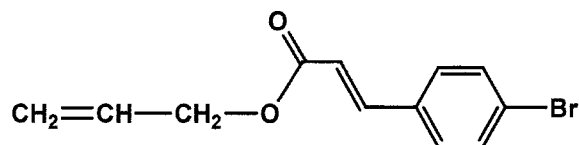
【化129】



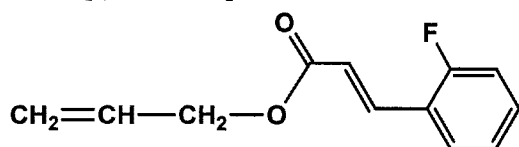
【化130】

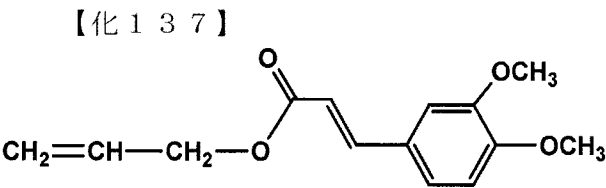
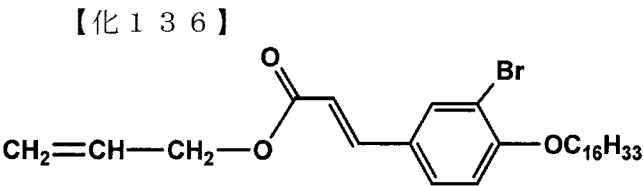
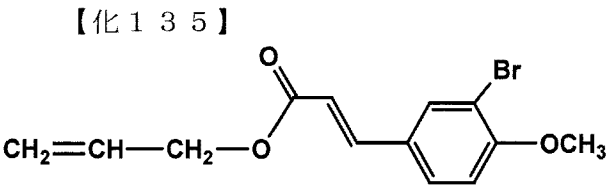
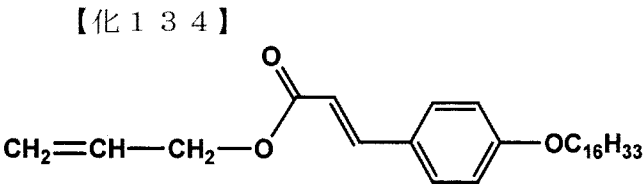
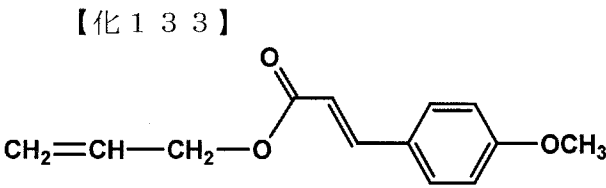


【化131】

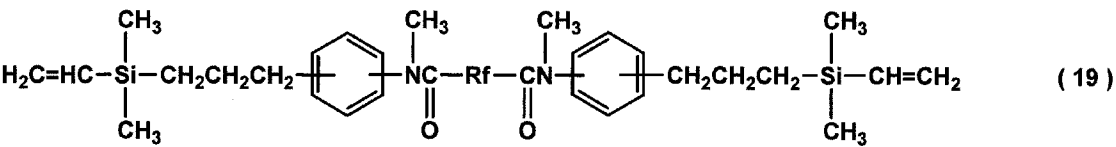
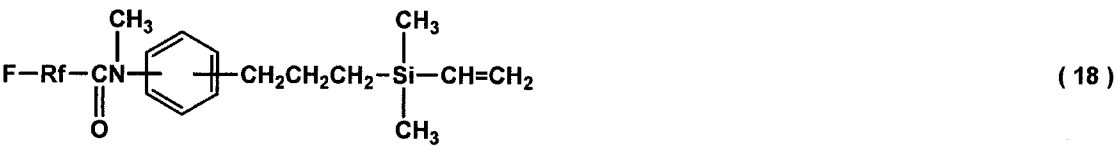
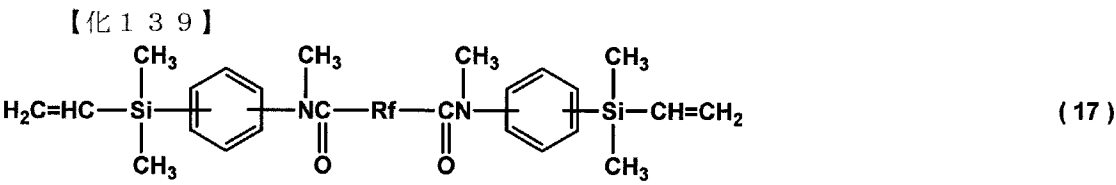
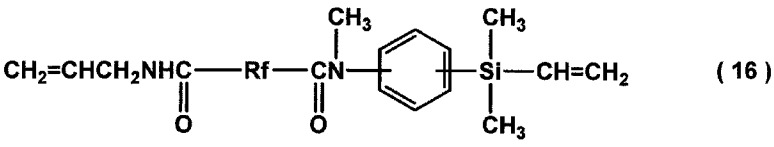
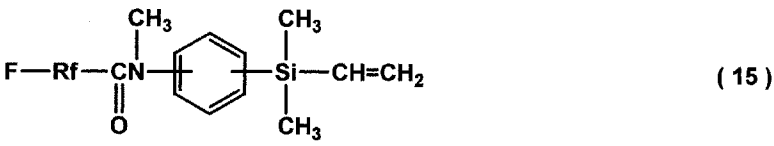
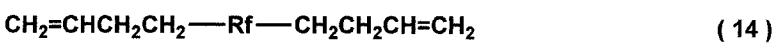
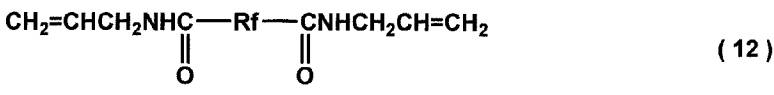


【化132】



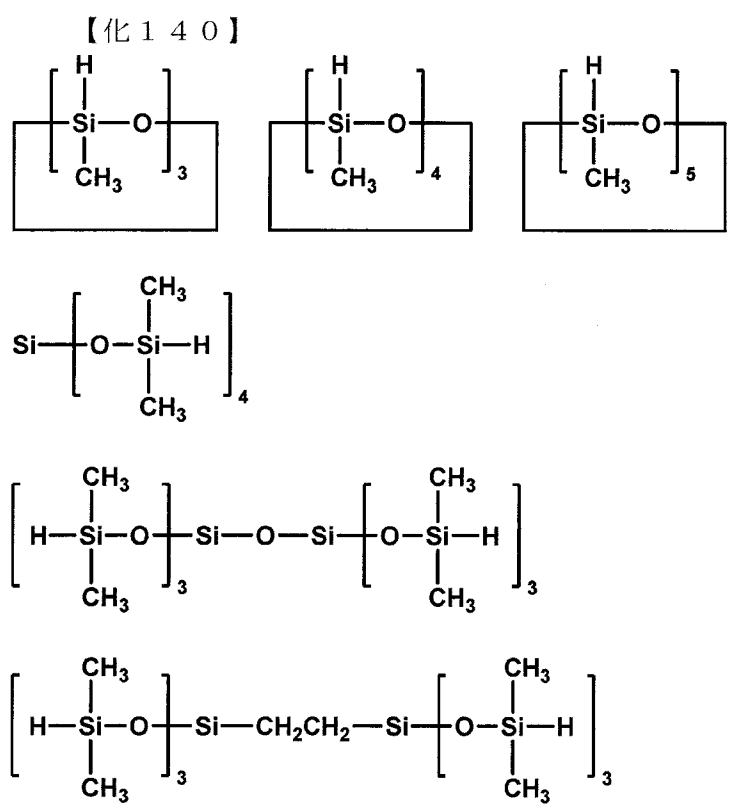


【0063】又，氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物方面，雖不特別限制其構造，例如使以下所示之末端具有烯烴的(9)~(19)的氟聚醚化合物(i)



(式中，Rf同上述。)

與以下的群所示的一分子中具有2個以上SiH基的多官能SiH化合物(ii)



在鉑族金屬系之加成反應觸媒存在下，進行加成反應，可得到氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物。

【0064】該反應中，以1分子氟聚醚化合物(i)的末端的1個烯烴構造與1分子多官能SiH化合物(ii)進行反應為佳，相對於氟聚醚化合物(i)的烯丙基等之末端碳-碳雙鍵，使用過量多官能SiH化合物(ii)進行加成反應後，以將未反應的多官能SiH化合物(ii)以減壓餾去等除去為佳，相對於氟聚醚化合物(i)的烯丙基等之末端烯烴基1當量，在多官能SiH化合物(ii)1~10當量、尤其2~6當量之存在下使其反應為佳。

【0065】加成反應觸媒，可使用例如含鉑、銻或鈹的化合物。其中，以含鉑的化合物為佳，可使用六氯鉑(IV)酸六水合物、鉑羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四

甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烷基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛基醛/辛醇錯合物、或者載持於活性碳的鉑。加成反應觸媒的摻混量，相對於多官能 SiH 化合物(ii)，以所含之金屬量成為 0.1~5,000 質量 ppm 之量為佳、更佳成為 1~1,000 質量 ppm 之量。

【0066】上述之加成反應即使溶劑不存在亦可實施，但可因應必要以溶劑稀釋。此時稀釋溶劑可利用甲苯、二甲苯、異辛烷等廣泛使用的有機溶劑，但以沸點為目的反應溫度以上且不阻礙反應，反應後生成之化合物在反應溫度中可溶為佳。例如，以 m-二甲苯六氟化物、苯並三氟化物等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之部分被氟改性的溶劑為佳，尤其以 m-二甲苯六氟化物為佳。

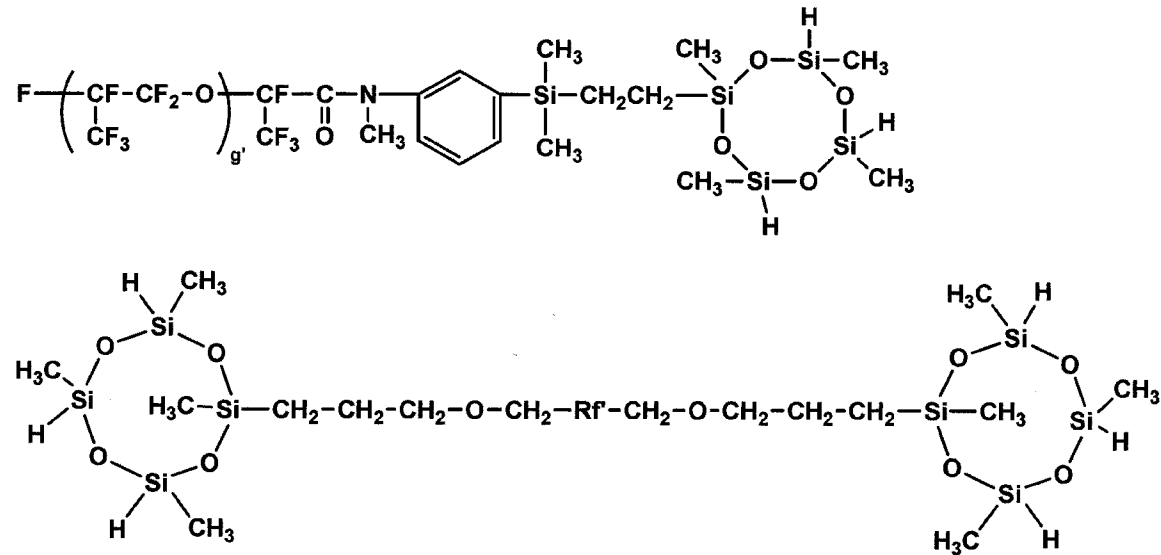
溶劑的使用量雖不特別限制，相對於反應成分的總質量，以 10 倍以下為佳。溶劑的使用量過多則，有反應速度大幅降低之情形。

【0067】加成反應中，各成分的添加順序雖不特別限制，但可採用例如使氟聚醚化合物(i)、多官能 SiH 化合物(ii)及加成反應觸媒的混合物由室溫(23±15℃，以下相同)慢慢加熱至加成反應溫度的方法、使氟聚醚化合物(i)、多官能 SiH 化合物(ii)及稀釋溶劑的混合物加熱至目的反應溫度後，添加加成反應觸媒的方法、在加熱至目的反應溫度的多官能 SiH 化合物(ii)與加成反應觸媒的混合物中，滴下氟聚醚化合物(i)的方法、在加熱至目的反應溫度的多官能

SiH化合物(ii)中滴下氟聚醚化合物(i)與加成反應觸媒的混合物的方法等。其中，以使氟聚醚化合物(i)、多官能SiH化合物(ii)及稀釋溶劑的混合物加熱至目的反應溫度後，添加加成反應觸媒的方法、或者、在加熱至目的反應溫度的多官能SiH化合物(ii)中滴下氟聚醚化合物(i)與加成反應觸媒的混合物的方法特別佳。此等之方法，各成分或者混合物可因應必要以溶劑稀釋使用。上述反應以在乾燥環境下，空氣或者惰性氣體(N₂、Ar等)中，反應溫度50~150℃、較佳為60~120℃，進行0.5~96小時、較佳為1~48小時。

【0068】這樣得到的氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物的已知者，例如特開2015-189843號公報(專利文獻5)所例示之以下的化合物等。

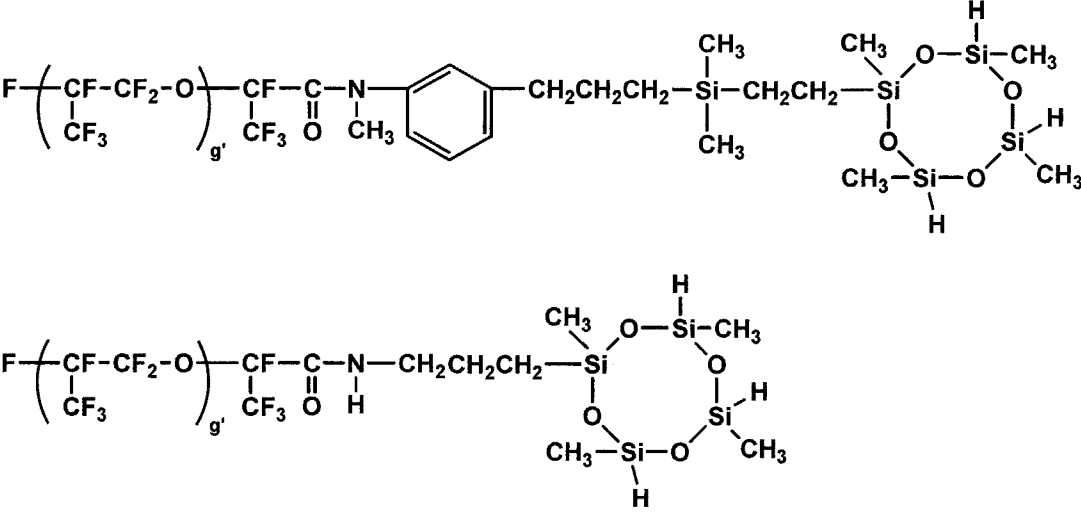
【化141】



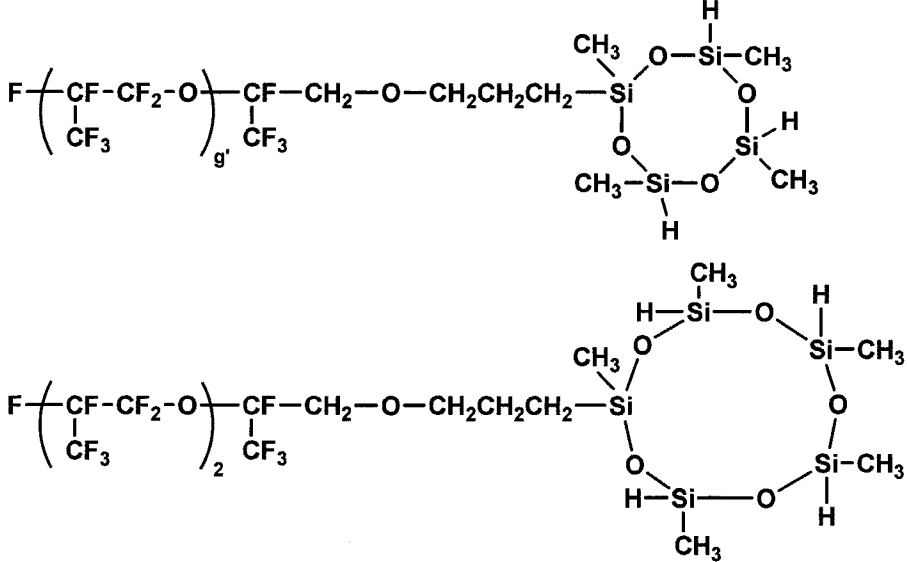
$Rf' : -CF_2(O-CF_2-CF_2)_{q1}(O-CF_2)_{p1}O-CF_2-$
($q1/p1 = 0.8 \sim 1.5$, $p1 + q1 = 5 \sim 80$)

(式中，g'為2~100、較佳為2~50的整數。)

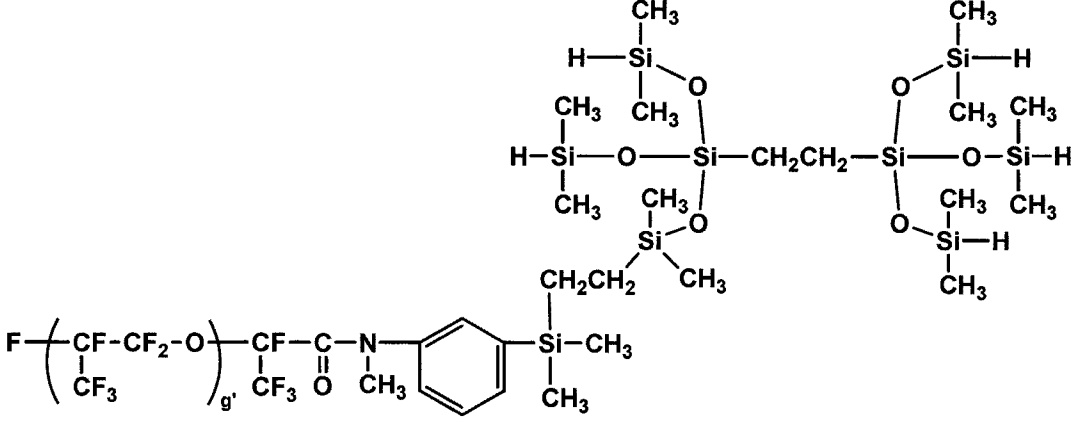
【化 1 4 2】



【化 1 4 3】



【化 1 4 4】



(式中，g'同上述。)

【0069】第2製造方法之本發明之含有氟聚醚基之化合物的合成，可藉由氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物與式(8)所表示之化合物在鉑族金屬系之加成反應觸媒存在下，進行加成反應而得到。

【0070】該反應中，氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物的SiH基僅與1分子式(8)所表示之化合物的末端的烯烴構造反應，且以式(8)所表示之化合物的內部烯烴不反應為佳。因此，氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物與過量式(8)所表示之化合物進行加成反應後，以將未反應的式(8)所表示之化合物以減壓餾去等除去為佳，相對於氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物的SiH基1當量，以式(8)所表示之化合物1~10當量、尤其1.05~2當量存在下使其反應為佳。

【0071】加成反應觸媒，可使用例如含鉑、銨或鈀的化合物。其中，以含鉑的化合物為佳，可使用六氯鉑(IV)酸六水合物、鉑羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛基醛/辛醇錯合物、或者載持於活性碳的鉑。

加成反應觸媒的摻混量，相對於氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物，以所含之金屬量成為0.1~5,000質量ppm之量為佳、更佳成為1~1,000質量ppm之量。

【0072】上述之加成反應即使溶劑不存在亦可實施，但可因應必要以溶劑稀釋。此時稀釋溶劑可利用甲苯、二甲苯、異辛烷等廣泛使用的有機溶劑，但以沸點為目的反

應溫度以上且不阻礙反應，反應後生成之化合物在反應溫度中可溶為佳。例如，*m*-二甲苯六氟化物、苯並三氟化物等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之部分被氟改性的溶劑為佳，尤其以*m*-二甲苯六氟化物為佳。

溶劑的使用量雖不特別限制，相對於反應成分的總質量，以10倍以下為佳。溶劑的使用量過多則，有反應速度大幅降低之情形。

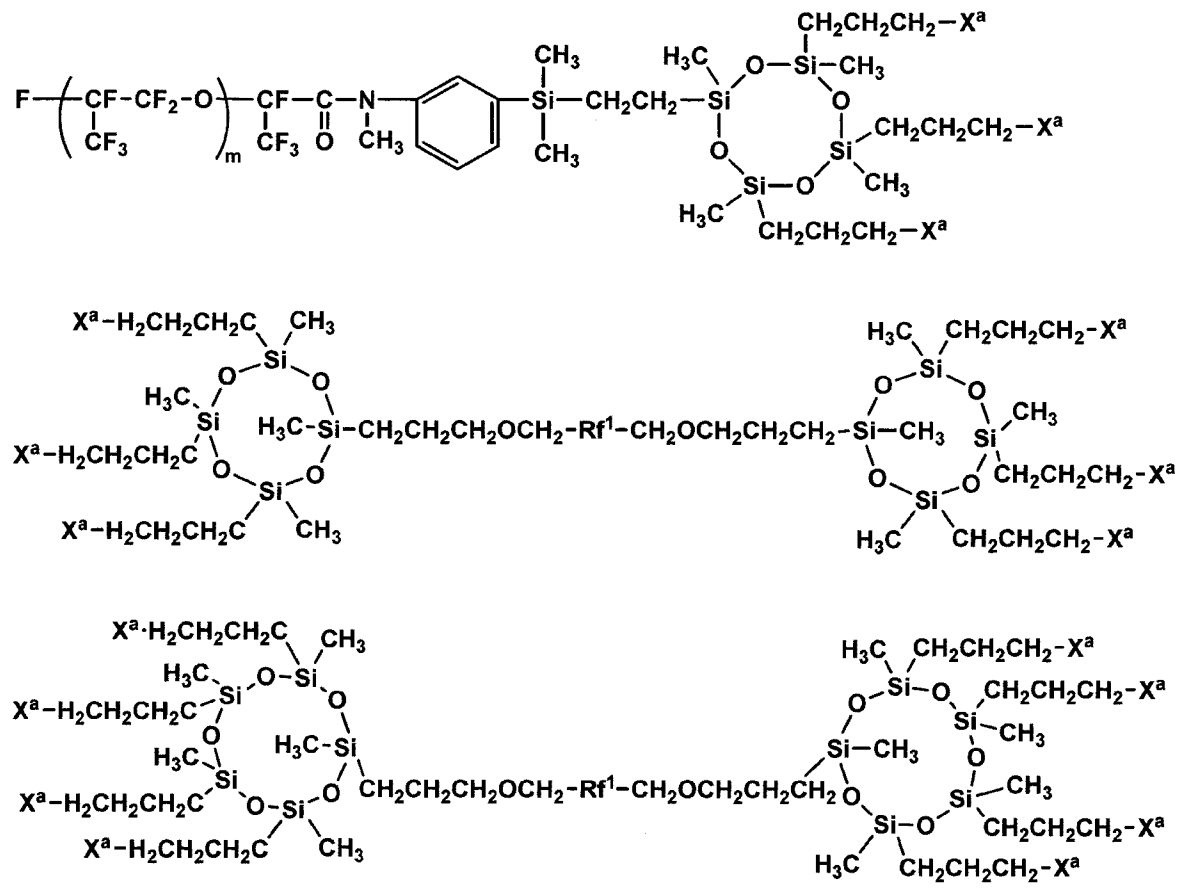
【0073】加成反應中，各成分的添加順序雖不特別限制，但可採用使例如式(8)所表示之化合物、氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物及加成反應觸媒的混合物由室溫慢慢加熱至加成反應溫度的方法、使式(8)所表示之化合物、氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物及稀釋溶劑的混合物加熱至目的反應溫度後，添加加成反應觸媒的方法、在加熱至目的反應溫度的氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物與加成反應觸媒的混合物，滴下式(8)所表示之化合物的方法、在加熱至目的反應溫度的式(8)所表示之化合物滴下氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物與加成反應觸媒的混合物的方法等。其中，以使式(8)所表示之化合物、氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物及稀釋溶劑的混合物加熱至目的反應溫度後，添加加成反應觸媒的方法、或者、在加熱至目的反應溫度的式(8)所表示之化合物中滴下氟聚醚基的末端具有SiH基之化合物與加成反應觸媒的混合物的方法特別佳。此等之方法，各成分或者混合物

可因應必要以溶劑稀釋使用。上述反應以在乾燥環境下，空氣或者惰性氣體(N₂、Ar等)中，反應溫度50~150℃、較佳為60~120℃，進行0.5~96小時、較佳為1~48小時。

【0074】反應完畢後，藉由將未反應的式(8)所表示之化合物及溶劑、加成反應觸媒等以餾去、吸附、過濾、洗淨等之方法進行除去、精製，可得到本發明之含有氟聚醚基之化合物。

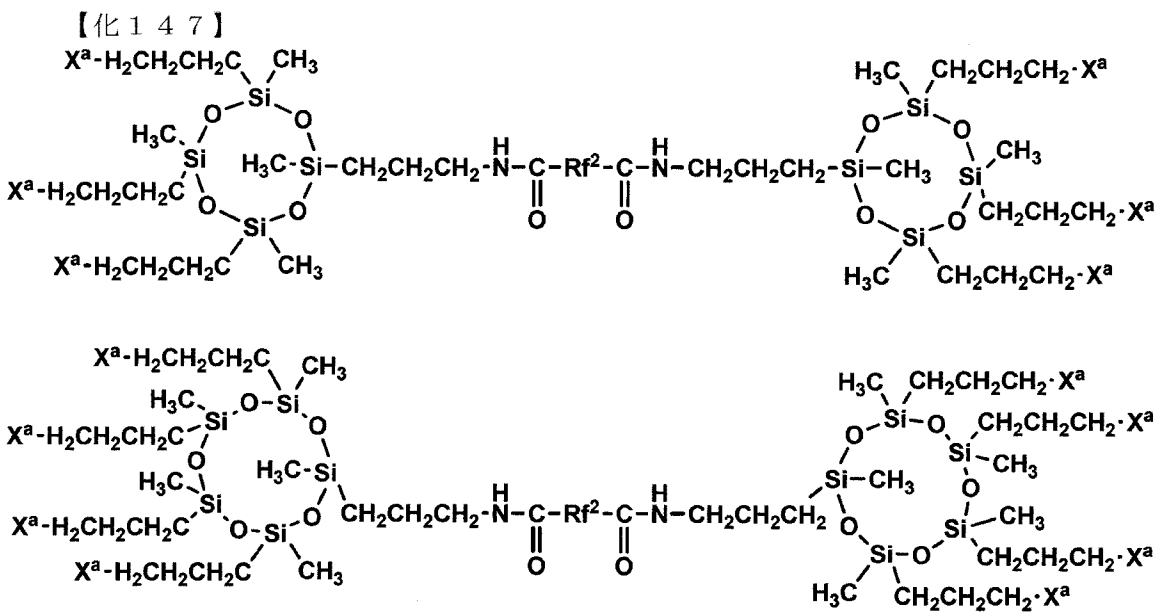
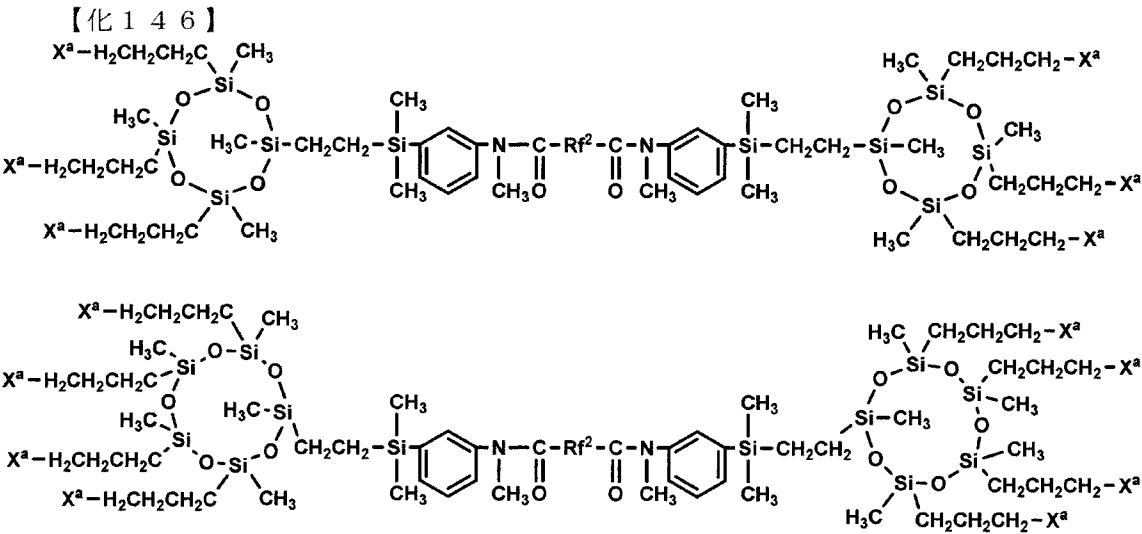
【0075】第2製造方法所得到具體的本發明之具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物方面，可舉例如下述所示者。

【化 1 4 5】



(式中，Rf¹、m、X^a同上述。)

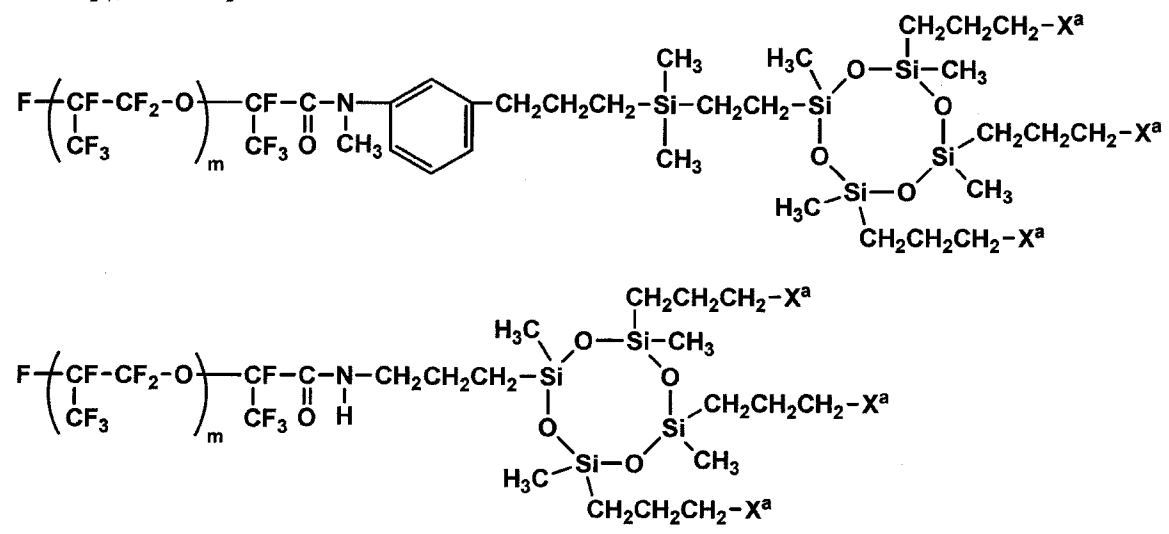
【 0076 】



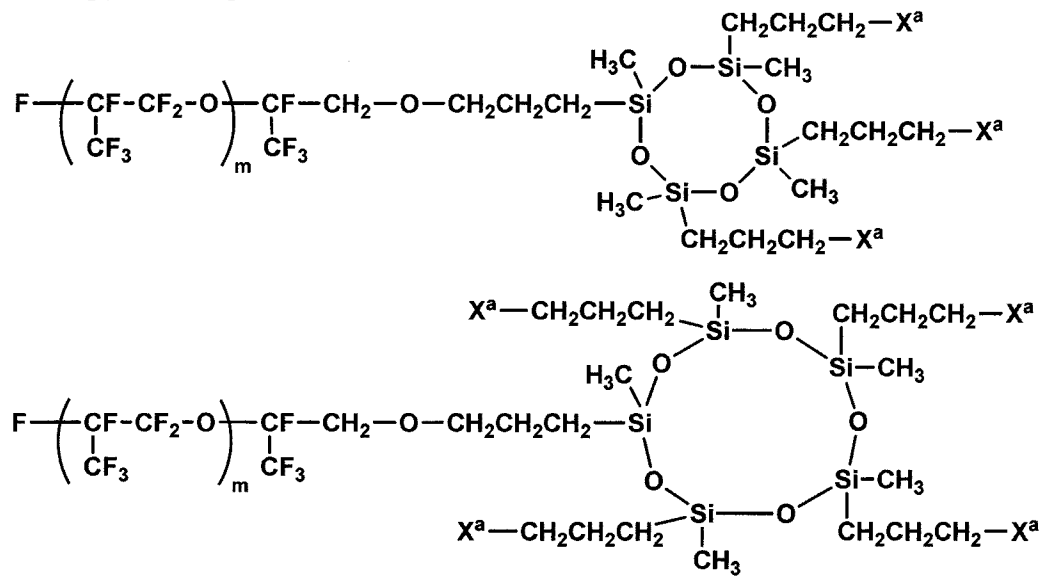
(式中，Rf²、X^a同上述。)

【 0077 】

【化 1 4 8】



【化 1 4 9】



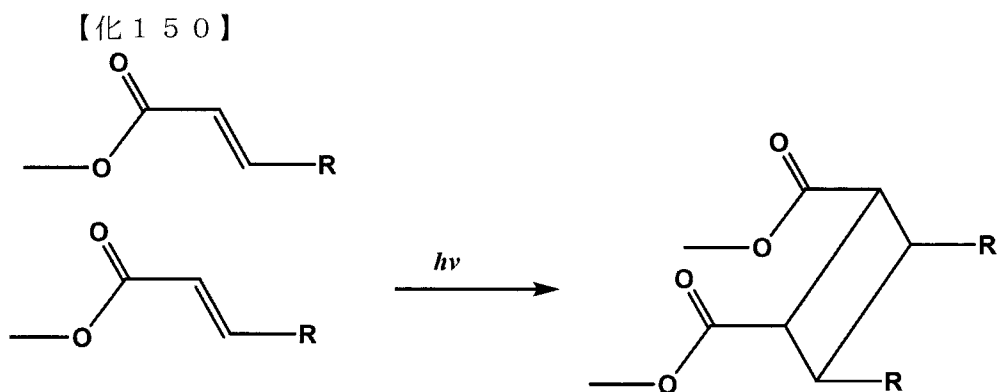
(式中，m、X^a同上述。)

【0078】如以上得到的具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物可作為光交聯性氟聚醚組成物的成分。

【0079】本發明之實施形態之一的光交聯性氟聚醚組成物，以包含具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚

基之化合物為特徵。在此，具有式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物的含量在光交聯性氟聚醚組成物中，較佳為20~100質量%，更佳為60~100質量%。

【0080】具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物，可藉由照射包含250~350nm的範圍之波長的光，經以下般上述式(1)所表示之1價基的二聚體反應，在分子間引發交聯反應，形成交聯構造而硬化。



【0081】該反應本質上不需要摻混光聚合起始劑等，如果在遮光條件下保存的話，對熱也比較穩定，可不摻混聚合抑制劑等之安定劑而長期保存。

【0082】本發明之光交聯性氟聚醚組成物為分子中具有3個以上之上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物單獨，或使其與分子中具有1個或2個上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物組合使用，因可控制交聯前的組成物的黏度、或目的交聯構造的密度、交聯物的物性而較佳。

【0083】本發明之實施形態之一的光交聯性氟聚醚組成物，為以塗佈、嵌裝、各種成形手法等，形成塗佈被膜

層、密封層、立體物等，且藉由光照射，形成賦予有拒水性、拒油性、耐藥品性、耐溶劑性、低折射率性、透明性等之源自氟聚醚構造的各种特性的交聯物者，且在不損害目的特性範圍，可摻混任意成分。

【0084】例如，形成被膜之情況，或進行嵌裝之情況，亦可以任意比例於各種溶劑(有機溶劑等)進行稀釋後進行塗佈或嵌裝。

有機溶劑方面，例如1-丙醇、2-丙醇、異丙基醇、n-丁醇、異丁醇、tert-丁醇、二丙酮醇等之醇類；甲基丙基酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮(MIBK)、環己酮等之酮類；二丙基醚、二丁基醚、苯甲醚、二噁烷、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、丙二醇單甲基醚(PGME)、丙二醇單甲基醚乙酸酯等之醚類；乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸環己酯等之酯類等。

【0085】有機溶劑可被氟化，例如m-二甲苯六氟化物、苯並三氟化物、六氟苯等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之部分被氟改性的溶劑、全氟聚醚、全氟碳、全氟烷基胺、氫氟碳、氫氯氟烴、氫氟烴系溶劑等。市售者方面，例如AGC公司的ASAHIKULN AE-3000、AMOLEA AS-300、科慕公司的Vertrel、Opteon、3M公司的Fluorinert、中央玻璃公司的CELEFIN、索爾維公司的Galden等。上述有機溶劑不限於是否含氟，可1種單獨使用、亦可2種以上混合使用。又，為了交聯的光照射，可在使上述溶劑用加熱、送風、減壓

等之手法除去後進行，亦可在部份殘留狀態進行。

【0086】例如，在重視低折射率特性或利用此的低反射特性之場合，可摻混金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硫化物、金屬鹵化物等所構成的各種構造的粒子。粒子的組成方面，例如NaF、KF、CaF₂、MgF₂及SiO₂，進一步形狀方面，可使用球狀、不定形、中空構造或中孔洞構造等之具有空氣保持空間的粒子等之構造體。又，此等之金屬氧化物、金屬氮化物、金屬硫化物、金屬鹵化物等所構成的各種構造的粒子，其表面可被氟聚醚化合物或者具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物化學修飾。

【0087】又，例如，為了調整膠體狀、橡膠狀等之交聯物的光學以外的物性，可使用各種無機質充填劑。無機質充填劑的具體例方面，例如煙霧質二氧化矽(氣相式二氧化矽或乾式二氧化矽)、沈降性二氧化矽(濕式二氧化矽)、球狀二氧化矽(熔融二氧化矽)、溶膠膠體法二氧化矽、二氧化矽氣凝膠等之二氧化矽粉末、或使該二氧化矽粉末的表面以各種有機氯矽烷、有機二矽氮烷、環狀有機聚矽氮烷等處理而成的二氧化矽粉末、進一步使該表面處理二氧化矽粉末以具有氟烷基或氟聚醚基的有機矽烷或有機矽氧烷進行再處理而成的二氧化矽粉末等之二氧化矽系補強性充填劑、石英粉末、熔融石英粉末、矽藻土、碳酸鈣等之補強性或準補強性充填劑等。

進一步，亦可使用例如，氧化鈦、氧化鐵、碳黑、鋁酸鈷等之無機顏料、氧化鈦、氧化鐵、碳黑、氧化鈾、氫

氧化銻、碳酸鋅、碳酸鎂、碳酸錳等之耐熱提升劑、氧化鋁、氮化硼、碳化矽、金屬粉末等之熱傳導性賦予劑、碳黑、銀粉末、導電性氧化鋅等之導電性賦予劑等。

此等之成分，其表面可被氟聚醚化合物或者具有上述式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物進行化學修飾。

【0088】此外，可塑劑、黏度調節劑、可撓性賦予劑方面，可添加不具有上述式(1)所表示之1價基的各種含有氟聚醚基之化合物，具體上圍在上述式(2)所表示之含有氟聚醚基之化合物中，X全部為羥基之化合物、具體上為上述式(4)~(7)所表示之含有氟聚醚基之醇化合物、或上述式(2)中Rf基的兩末端鍵結有氟原子的化合物等。

又，為符合最終目的交聯生成物的物性範圍，可含有合成本發明之含有氟聚醚基之化合物時所含有的原料雜質、未反應中間體、末端雙鍵的轉移物、上述式(1)所表示之1價基的反式構造一部份或全部成為順式構造的化合物等。

【0089】本發明之光交聯性氟聚醚組成物中，含有氟聚醚基之化合物的濃度因應目的進行調整即可，雖不特別限制，作為光交聯性氟聚醚組成物全體，鍵結於氟聚醚基的上述式(1)所表示之1價基的濃度為0.0001~0.002mol/g、較佳為0.0002~0.0015mol/g。式(1)所表示之1價基較其少之場合，有光二聚體之交聯反應未充分進行之情形，使式(1)所表示之1價基含量多於其之場合，因式(1)所表示之1

價基彼此凝集，結果有光二聚體反應之交聯未充分進行之情形。又，本發明中，含有氟聚醚基之化合物中之式(1)所表示之1價基的濃度可藉由 $^1\text{H-NMR}$ 、紅外吸收頻譜等之手段測定。又，包含2種以上之上述含有氟聚醚基之化合物的組成物之情況，可藉由個別求出的各成分中之式(1)所表示之1價基的濃度與摻混比率算出。

【0090】包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，同前述，因應目的之用途，雖亦可使具有式(1)所表示之1價基的含有氟聚醚基之化合物在氟系溶劑或非氟系溶劑下，稀釋為例如0.001~99質量%之濃度來使用，但在交聯用的紫外線照射時，以加熱、風乾等之手法除去氟系溶劑或非氟系溶劑(揮發成分)為佳。

【0091】又，包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物，在實施光學零件或電子零件之嵌裝或塗佈等之場合，為了防止揮發成分污染周圍，設置在不含揮發成分的狀態的組成物進行交聯之位置為佳，具體上，光交聯性氟聚醚組成物全體方面，以控制大氣壓下沸點未達 200°C 的成分(溶劑成分等)的含有率為1質量%以下、尤其0.1質量%以下為佳。

【0092】包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物的光交聯方法，係包含對該組成物照射包含波長250~350nm的紫外線之光的步驟者。

本發明之光交聯性氟聚醚組成物的光交聯方法中，照射包含紫外線的光時，為包含250~350nm的波長領域之紫

外線則不特別限制，亦可含該波長領域以外的光。具體的光源方面，例如高壓水銀燈、低壓水銀燈、金屬鹵素燈、紫外線LED、氙氣燈等。進一步關於此等之光源，亦可使用遮斷必要以外的波長領域之光或熱的過濾器，光源的設置方式方面，可使用點光源、線光源、面光源等任意者。進一步亦可使用輸送帶式或線狀的纏繞式之基材移動裝置、或者使用移動式光源的照射裝置，對該組成物連續地照射光。又，紫外線照射時，為了反應性、平坦性等之提升，亦可進行加熱。

【0093】尤其，光交聯性氟聚醚組成物的光交聯物以被膜狀為佳。

在此，被膜狀的光交聯物，如上述般，藉由塗佈以氟系溶劑或者非氟系溶劑稀釋的光交聯性氟聚醚組成物、或未以溶劑稀釋的液狀的光交聯性氟聚醚組成物，並因應必要整平後，作成指定厚度者後，進行光照射而得到。被膜狀的光交聯物的膜厚通常為 $2\text{nm}\sim 500\mu\text{m}$ 左右。膜厚的測定方法，可藉由測微器、相對於塗佈面積之被膜質量與乾燥後的組成物的比重的計算、螢光X線之被膜中之層氟含量與組成物中之氟含量之層間算出的方法、AFM之被膜截面的測定等之方法來測定。

【0094】這樣，包含本發明之含有氟聚醚基之化合物的光交聯性氟聚醚組成物不因加熱而交聯，故熱安定，且長期保存性優異，不需要摻混光聚合起始劑或聚合抑制劑，故不含非氟化合物，且不產生低分子揮發成分，可形

成透明的光交聯構造，因此可用作為各種光學零件用塗佈劑、奈米壓印材料、電子零件或各種感測器的灌封劑、光硬化3D印表機輸出材料等。

具有本發明之光交聯性氟聚醚組成物的光交聯物的被膜之物品，可舉例如各種光學零件、奈米壓印構件、電子零件或各種感測器、3D印表機輸出構件等。

【實施方式】

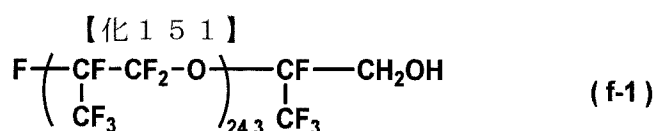
[實施例]

【0095】以下以合成實施例、實施例及比較例，將本發明具體說明，但本發明不限於下述實施例。又，下述例中，全氟聚醚基的數平均分子量為由基於 ^{19}F -NMR分析的末端構造與主鏈構造之特性波峰強度比率算出的值。又，室溫為 23°C 。進一步厚度藉由被膜相對於塗佈面積之質量與除去溶劑的組成物的比重之計算來測定。

【0096】

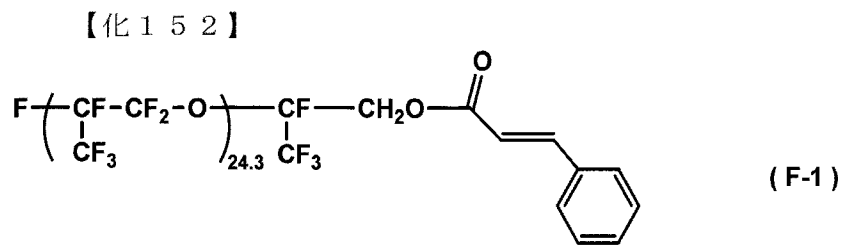
[合成實施例1]

在具備迴流裝置的200ml三口燒瓶，加入下述式(f-1)



所示之化合物50g、三乙基胺1.47g、脫水的六氟間二甲苯50g，在氮環境下，使trans-桂皮醯基氯化物2.42g與脫水的甲基乙基酮10g之混合液在室溫滴下。滴下完畢

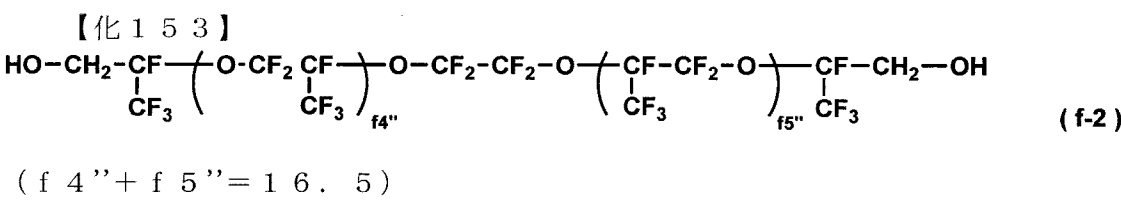
後，在浴溫 50℃ 進行 2 小時加熱攪拌後，使反應溶液冷卻至室溫，以分液漏斗以乙醇 100g 進行 2 次洗淨，將回收的下層以蒸發器在 120℃ /133Pa(1Torr)下進行 1 小時減壓餾去，得到無色透明的液狀物質 48.1g。藉由 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，確認得到的化合物具有下述式 (F-1) 所表示之構造。



【 0097】

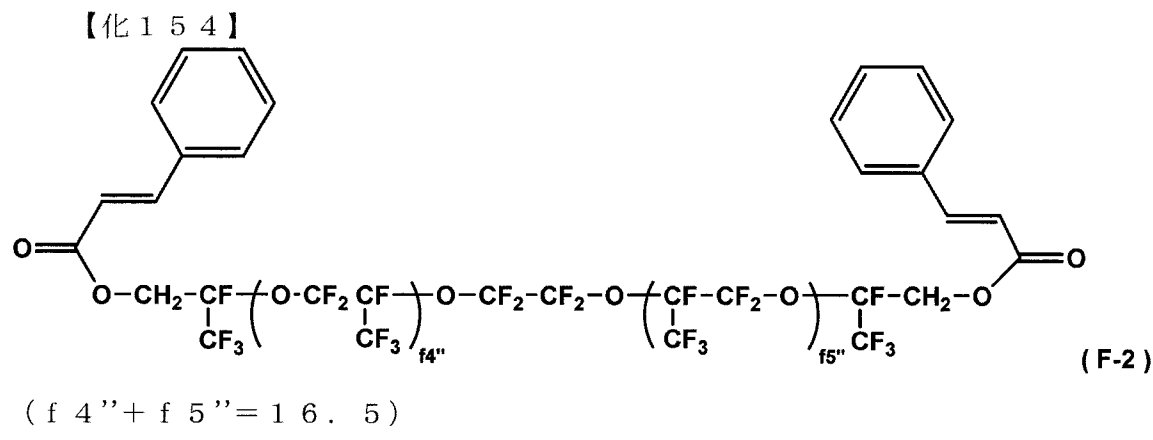
[合成實施例 2]

在具備迴流裝置的 300ml 三口燒瓶，加入下述式 (f-2)



所示之化合物 50g、三乙基胺 3.88g、脫水的六氟間二甲苯 70g，在氮環境下，使 trans-桂皮醯基氯化物 6.39g 與脫水的甲基乙基酮 20g 之混合液在室溫滴下。滴下完畢後，在浴溫 50℃ 進行 2 小時加熱攪拌後，使反應溶液冷卻至室溫，以分液漏斗以乙醇 100g 進行 2 次洗淨，將回收的下層以蒸發器在 120℃ /1Torr 進行 1 小時減壓餾去，得到無色透明的液狀物質 52.4g。藉由 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，

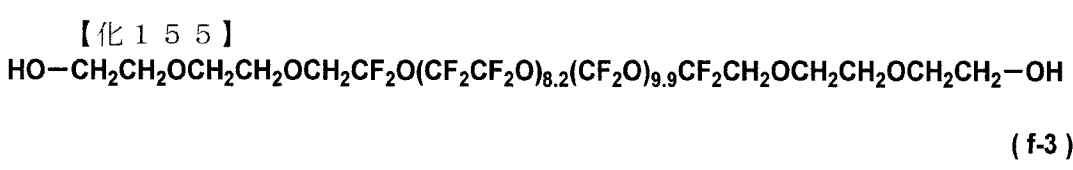
確認得到的化合物具有下述式(F-2)所表示之構造。



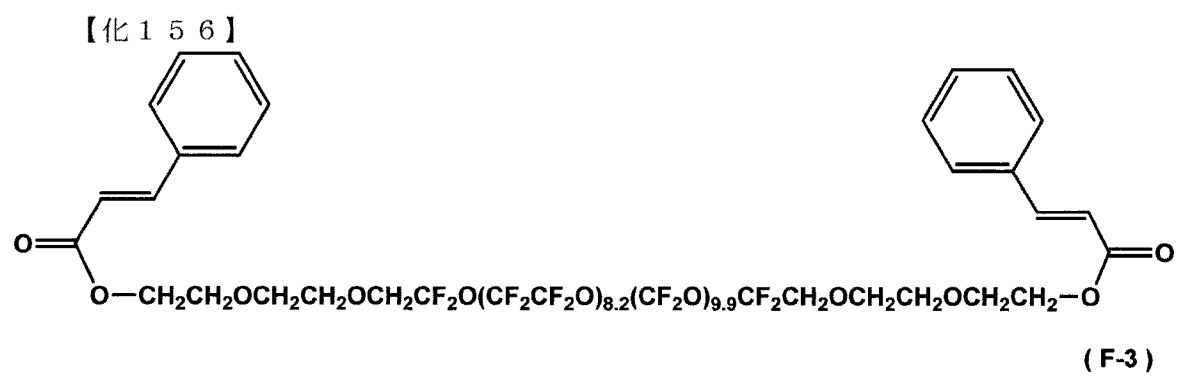
【 0098】

[合成實施例 3]

在具備迴流裝置的300ml三口燒瓶，加入下述式(f-3)



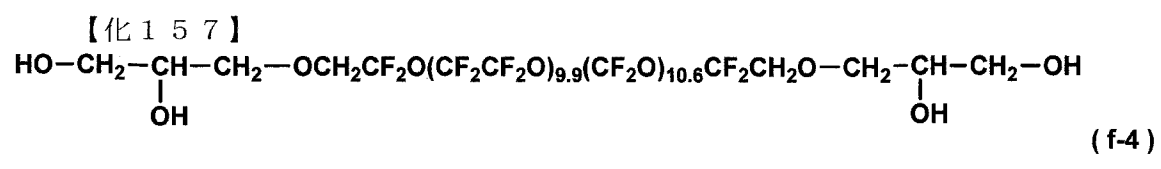
所示之化合物 50g、三乙基胺 6.33g、trans-桂皮醯基氯化物 10.42g與脫水的甲基乙基酮 80g之混合液，在氮環境下，在浴溫 50℃ 進行2小時加熱攪拌後，使反應溶液冷卻至室溫，以分液漏斗以乙醇 150g進行2次洗淨，將回收的下層以蒸發器在 150℃ /1Torr進行1小時減壓餾去，得到無色透明的液狀物質 54.7g。藉由 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，確認得到的化合物具有下述式(F-3)所表示之構造。



【 0099】

[合成實施例 4]

在具備迴流裝置的 200ml 三口燒瓶，加入下述式 (f-4)



所示之化合物 30g、三乙基胺 5.80g、trans-桂皮醯基氯化物 10.33g 與脫水的甲基乙基酮 40g 之混合液，在氮環境下，在浴溫 50℃ 進行 2 小時加熱攪拌後，使反應溶液冷卻至室溫，以分液漏斗以乙醇 150g 進行 2 次洗淨，將回收的下層以蒸發器在 150℃ /1Torr 進行 1 小時減壓餾去，得到無色透明的液狀物質 54.7g。使得到的無色透明的液狀物質 40g 以甲基乙基酮進行稀釋，混合活性碳 2g、二氧化矽膠體 1g，在室溫進行 12 小時攪拌後，將用濾紙進行加壓過濾的溶液以蒸發器在 150℃ /1Torr 進行 1 小時減壓餾去，得到無色透明的液狀物質 32g。藉由 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，確認得到的化合物具有下述式 (F-4) 所表示之構造。



【 0100】

[合成實施例 5]

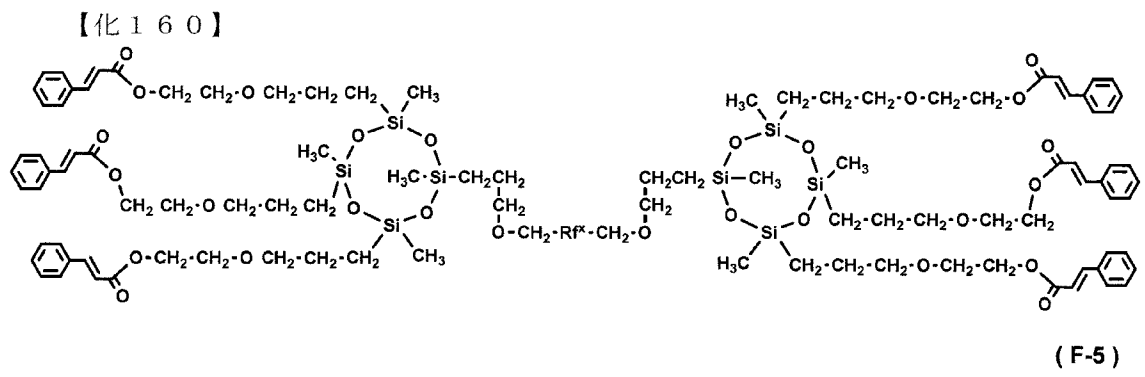
在具備迴流裝置的 300ml 三口燒瓶，加入下述式 (f-5)



R f x :
-C F 2 (O C F 2 C F 2 C F 2) 1.2 (O C F 2 C F 2) 21.0 (O C F 2) 22.2 O C F 2 -

所示之化合物 50g、三乙基胺 6.3g、脫水的六氟間二甲苯 100g，在氮環境下，使 trans-桂皮醯基氯化物 10g 與脫水的甲基乙基酮 50g 之混合液在室溫滴下。滴下完畢後，在浴溫 50℃ 進行 2 小時加熱攪拌後，使反應溶液冷卻至室溫，以分液漏斗以水 100g 進行 1 次、以乙醇 100g 進行 2 次洗淨，將回收的下層以蒸發器在 150℃ /1Torr 進行 1 小時減壓

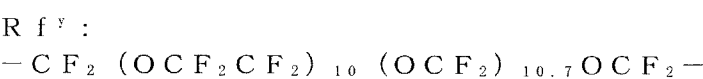
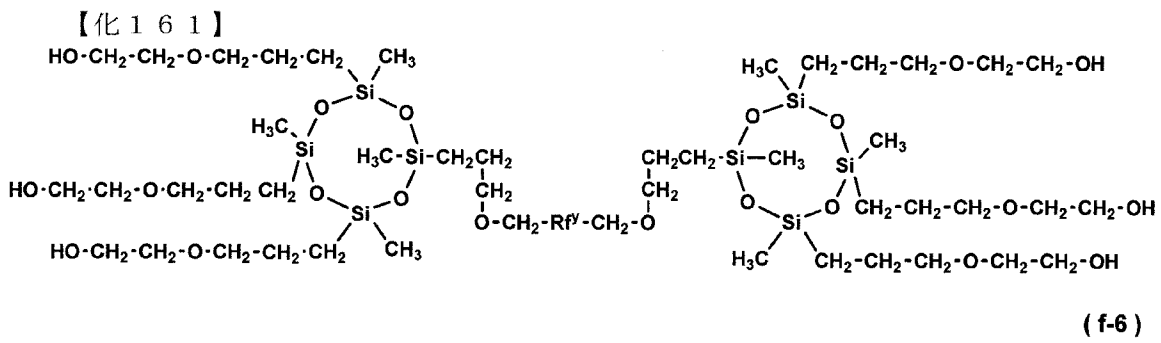
餾去，得到無色半透明的軟膏狀物質 50.2g。藉由 ¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，確認得到的化合物具有下述一般式 (F-5) 所表示之構造。



【0101】

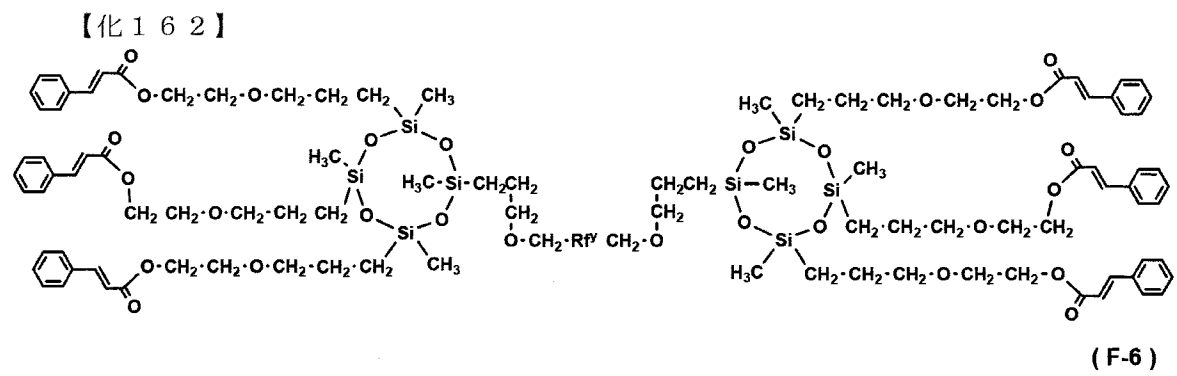
[合成實施例 6]

在具備攪拌裝置的 300ml 三口燒瓶，加入下述式 (f-6)



所示之化合物 50g、三乙基胺 13g、脫水的六氟間二甲苯 100g，在氮環境下，使 trans-桂皮醯基氯化物 20g 與脫水的甲基乙基酮 50g 之混合液在室溫滴下。滴下完畢後，在浴溫 50℃ 進行 2 小時加熱攪拌後，回到室溫後混合甲醇

10g，在室溫進行1小時攪拌。使得到的反應液以蒸發器在150℃/1Torr進行1小時減壓餾去，得到淡黃色透明的軟膏狀物質52.7g。藉由¹H-NMR、¹⁹F-NMR、IR，確認得到的化合物具有下述一般式(F-6)所表示之構造。



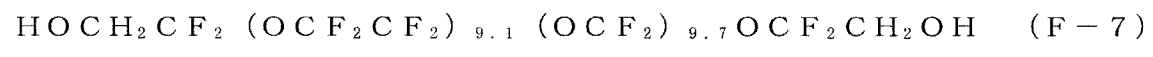
R f y :
-CF₂ (OCF₂CF₂)₁₀ (OCF₂)_{10.7} OCF₂-

【 0102】

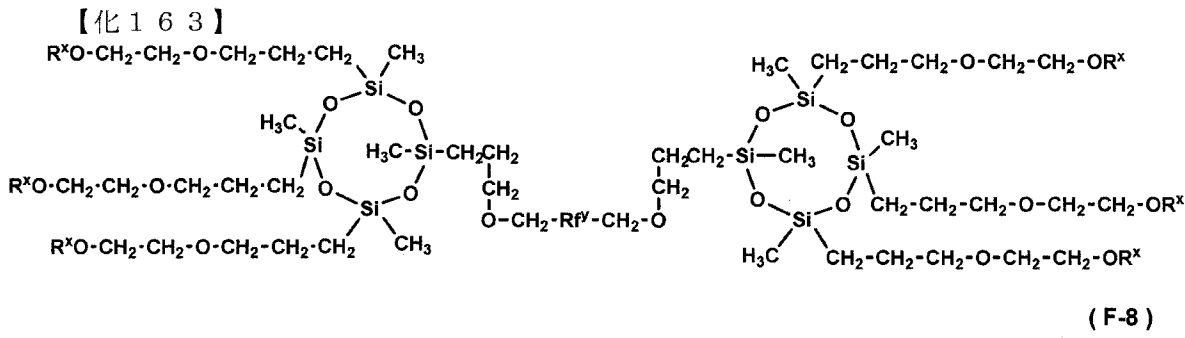
[實施例 1~9 及 比較例 1]

使用合成實施例 1~6 的化合物(式(F-1)~(F-6)所表示之化合物)及下述式(F-7)、(F-8)所表示之化合物，調製組成物，並進行塗膜的形成及硬化性的確認。

下述式(F-7)所表示之化合物



下述式(F-8)所表示之化合物



$R^x : - (CO) - NH - CH_2 CH_2 O (CO) - CH = CH_2$

(Rf^y同前述)

【 0103】

[塗膜的形成]

使式 (F-1)~(F-8) 所表示之化合物以表 1 所示之比例摻混，因應必要以溶劑稀釋以調製組成物。以下述方法 (1)~(4) 中任一的方法，以厚度成為 20μm 之方式在鋁培養皿上形成組成物層，並進行整平。作業皆遮光進行。

(1) 加入化合物或者混合物以六氟間二甲苯稀釋為 30 質量 % 的溶液 (組成物)，在 120℃ 進行 30 分鐘乾燥後，回到室溫。

(2) 塗佈化合物或者混合物以乙酸異丁酯稀釋為 30 質量 % 的溶液 (組成物)，並在 120℃ 進行 30 分鐘乾燥。

(3) 不將化合物或者混合物 (組成物) 稀釋而加入，在 150℃ 進行 30 分鐘整平，在室溫冷卻。

(4) 直接加入化合物或者混合物 (組成物)，在室溫進行 12 小時整平。

組成物中之桂皮酸殘基的濃度、及塗膜形成方法如表 1 所示。

又，組成物中之桂皮酸殘基的濃度，係藉由在溶劑稀釋前的化合物及混合物的狀態，使用 $^1\text{H-NMR}$ ，以四甲基矽烷作為內部標準得到的 NMR 頻譜中，化學位移 $7\sim 8\text{ppm}$ 出現的波峰設為直接鍵結在苯基及鍵結於苯基的碳原子的氫原子者，其氫原子的合計數作為 6H 換算後進行定量，測定式(F-1)~(F-6)所表示之化合物各自之桂皮酸殘基的濃度而算出。

【0104】

[整平後的硬化的有無]

以(1)~(4)任一的方法整平後，使在各方法之加熱或經時的被膜有無硬化，用指觸確認。硬化者為「有」、未硬化者為「無」，結果如表1。又，「硬化」係指全部對象硬化。

【0105】

[紫外線之硬化性的確認]

關於整平後未硬化者(實施例1~9)，進行紫外線之硬化性的確認。在空氣中，照射低壓水銀燈，將 280nm 的累積光量成為 $2,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之時點，被膜有無硬化以指觸確認。硬化者為「有」、未硬化者為「無」，結果如表1。

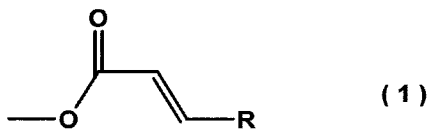
【0106】

【表 1】

配合量 (質量份)	實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	實施 例 7	實施 例 8	實施 例 9	比較 例 1
F-1	50						40	40		
F-2	50							20		
F-3		20								
F-4							20			
F-5					30	60		40		
F-6		80	100	100	70		40		100	
F-7						40				
F-8										100
桂皮酸殘基之 濃度 (mmol/g)	0.41	0.98	1.00	1.00	1.15	0.91	0.79	0.82	1.00	0
塗膜形成方法	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(4)	(1)	(1)	(3)	(3)
整平後的硬 化的有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有
紫外線照射後的 被膜硬化的有無	有	有	有	有	有	有	有	有	有	—

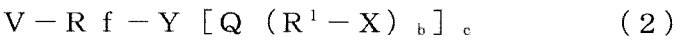
【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含有氟聚醚基之化合物，其係在數平均分子量1,000~40,000之直鏈狀全氟聚醚基的一端或兩端，透過連結基，在分子中合計具有1~20個之下述一般式(1)



(式中，R為苯基，且可具有1個或2個相同或相異的取代基)所示之1價基。

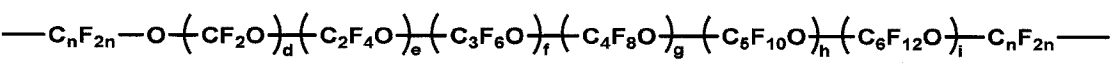
【請求項2】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其係以下述一般式(2)表示，



(式中，V為氫原子、氟原子、可被氟取代的碳數1~6的烷基、或-Y[Q(R¹-X)_b]_c所示之1價基，R_f為由碳數1~6的全氟伸烷基與氧原子所構成的數平均分子量1,000~40,000的2價之直鏈狀全氟聚醚基，Y獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子、氟原子或者矽原子的碳數1~20的c+1價有機基，Q獨立地為單鍵、或C、O、H、N、Si、S、F、Cl及Br中任1種類或2種類以上之元素所構成的b+1價連結基，且可成環狀構造，R¹獨立地為單鍵、或可含氧原子、氮原子或者硫原子的碳數1~20的2價有機基，X獨立地為上述一般式(1)所表示之1價基或羥基，且分子中之1~20個X為上述一般式(1)所表示之1價基，b獨立地為1~9的整數，c

獨立地為1~3的整數)。

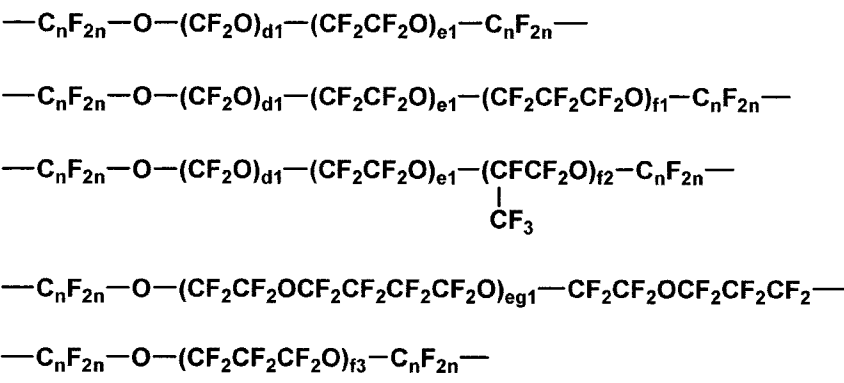
【請求項3】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，直鏈狀全氟聚醚基為下述一般式



(式中，n各單位獨立，為1~6的整數，d、e、f、g、h、i各自為0~200的整數，且d+e+f+g+h+i為4~200的整數，此等各單位可為直鏈狀亦可為分枝狀，又，d、e、f、g、h、i註記的括弧內所示各重複單位可隨機鍵結，該全氟聚醚基的數平均分子量為1,000~40,000)

所示之2價全氟聚醚基。

【請求項4】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，直鏈狀全氟聚醚基係由下述構造式所示之2價全氟聚醚基所選出者，



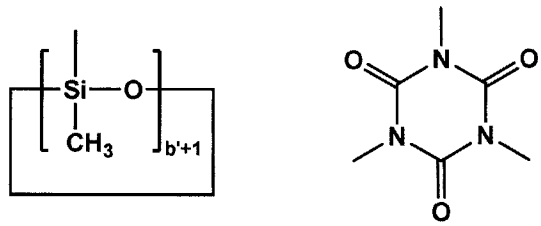
(式中，n各單位獨立，為1~6的整數，d1、e1、f1、f2各自為1以上之整數，且d1、e1、f1、f2的合計各自為4~200的整數，eg1為2~99的整數，f3為4~200的整數)



(式中，j為1~6的整數，且C_jF_{2j}O可為直鏈狀亦可為分枝狀，但j為3時係直鏈狀，k為0~6的整數，f4、f5各自為1~100的整數，且f4+f5為2~200的整數，k+f4+f5為4~200的整數，m為5~200的整數)。

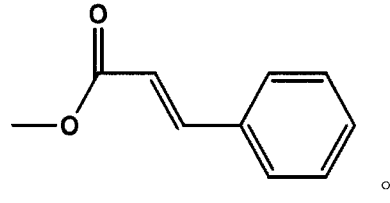
【請求項5】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，將上述一般式(1)所表示之1價基與氟聚醚基進行連結的連結基為含有環狀構造的2~6價基。

【請求項6】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，將上述一般式(1)所表示之1價基與氟聚醚基進行連結的連結基為包含以下任一的構造者，

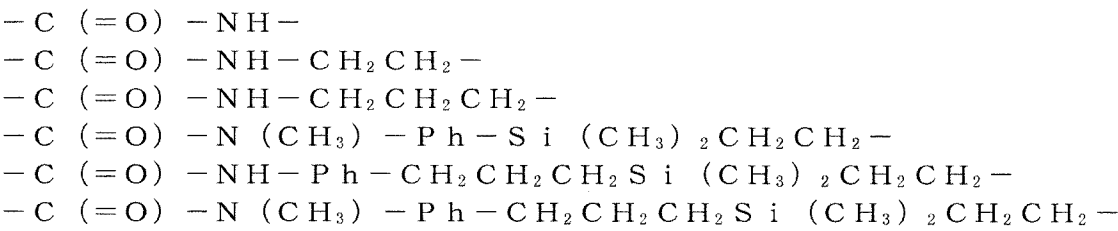
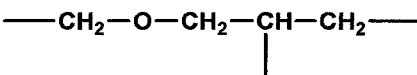
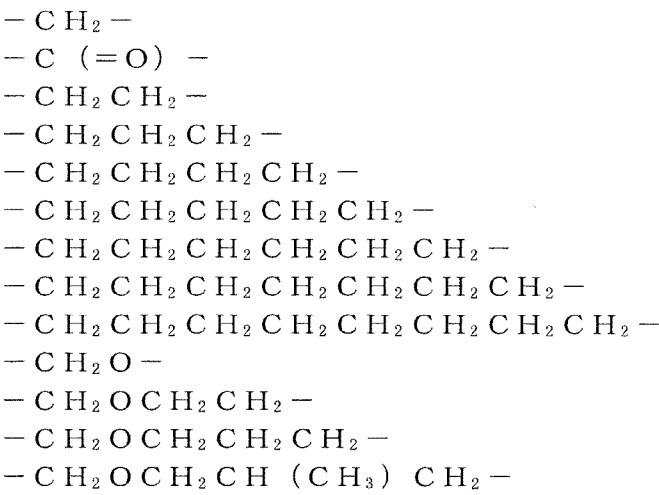


(式中，b'為2~9的整數)。

【請求項7】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，上述一般式(1)所表示之1價基為下述構造式所示之桂皮酸殘基，

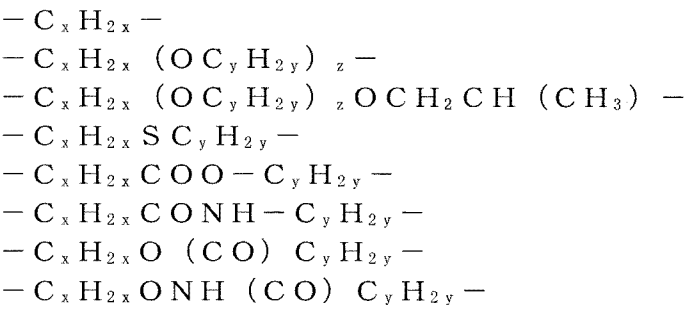


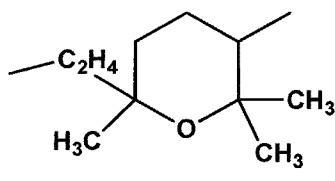
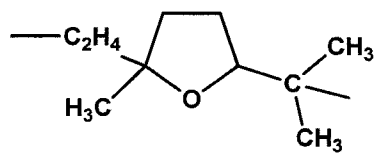
【請求項8】如請求項2記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，上述一般式(2)中之Y為下述之任一所表示之基，



(式中，Ph為伸苯基)。

【請求項9】如請求項2記載之含有氟聚醚基之化合物，其中，上述一般式(2)中R¹為下述之任一所表示之基，

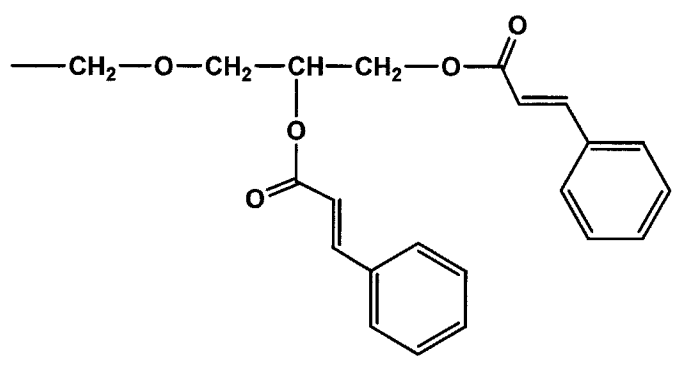
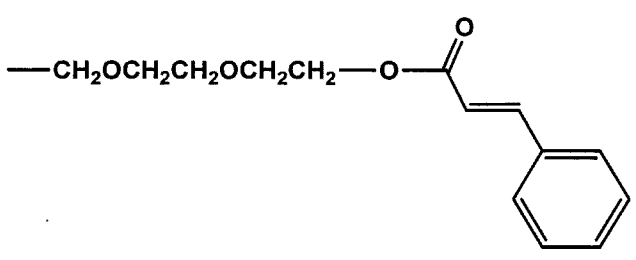
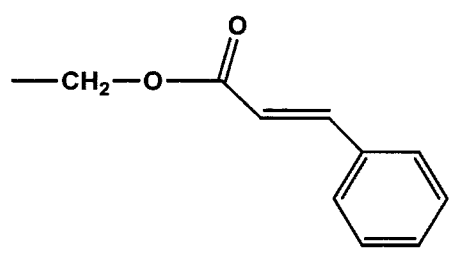


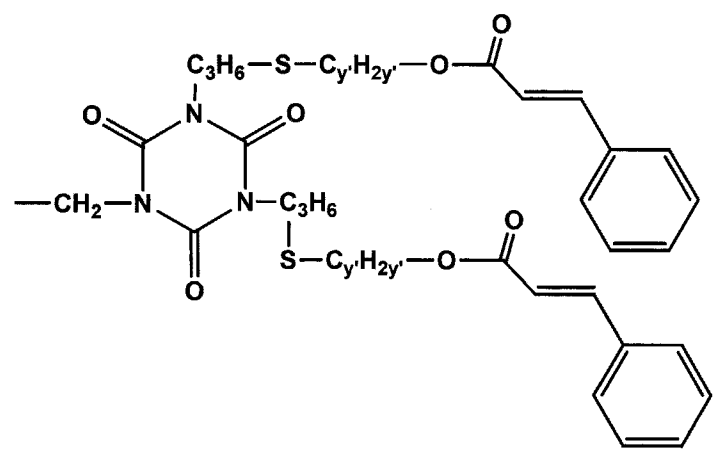
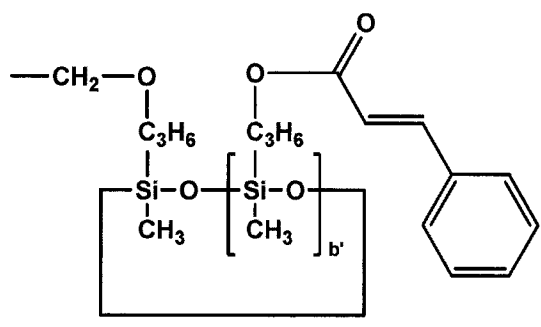
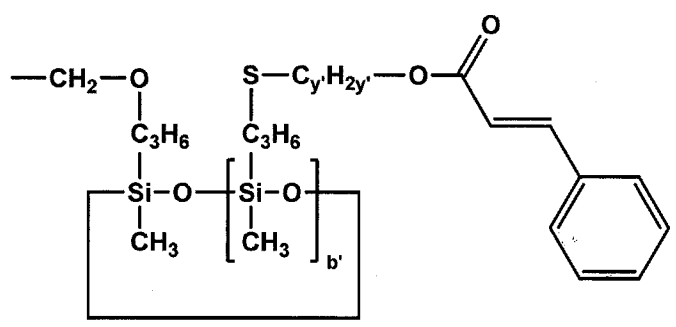
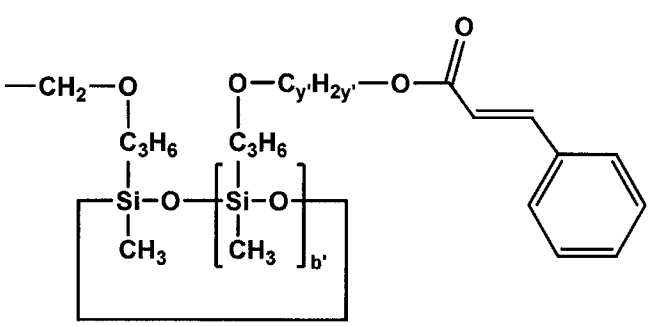


- P h -

(式中，x、y各自獨立為1~20的整數，z為1~6的整數，x+y及x+z×y為20以下，Ph為伸苯基)。

【請求項10】如請求項1記載之含有氟聚醚基之化合物，其係含有下述式之任一所示之構造，





(式中， b' 為2~9的整數， y' 各單位獨立，為2~10的整數)。

【請求項11】一種光交聯性氟聚醚組成物，其係含有

請求項1~10中任1項記載之含有氟聚醚基之化合物。

【請求項12】如請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物，其係以氟系溶劑稀釋為含有0.001~99質量%的含有氟聚醚基之化合物而成。

【請求項13】如請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物，其係以非氟系溶劑稀釋為含有0.001~99質量%的含有氟聚醚基之化合物而成。

【請求項14】如請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物，其中，在大氣壓下、沸點未達200℃之成分的含有率為1質量%以下。

【請求項15】如請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物，其中，上述一般式(1)所表示之1價基的濃度為0.0001~0.002mol/g。

【請求項16】一種請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物的光交聯物。

【請求項17】一種物品，其係具有請求項16記載之光交聯物。

【請求項18】如請求項17記載之物品，其中，光交聯物為被膜狀。

【請求項19】一種光交聯性氟聚醚組成物的光交聯方法，其係包含對請求項11記載之光交聯性氟聚醚組成物照射包含波長250~350nm的紫外線之光的步驟。