



(10) 授权公告号 CN 114008108 B

(45) 授权公告日 2024.07.09

(21) 申请号 202080044473.5

(22) 申请日 2020.06.22

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114008108 A

(43) 申请公布日 2022.02.01

(30) 优先权数据
2019-117387 2019.06.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.12.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/024285 2020.06.22

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/262272 JA 2020.12.30

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京

(72) 发明人 森圣矢 坂野安则

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所
有限公司 11038
专利代理师 杜丽利

(51) Int.Cl.
C08G 65/332 (2006.01)
C08G 65/336 (2006.01)
C09D 7/65 (2018.01)

(56) 对比文件
CN 102382291 A, 2012.03.21
CN 104151883 A, 2014.11.19

审查员 蔡文倩

权利要求书4页 说明书31页

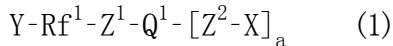
(54) 发明名称

含氟丙烯酸系化合物、含氟活性能量线固化性组合物和物品

(57) 摘要

下式(1)的含氟丙烯酸系化合物通过在活性能量线固化性组合物中添加,从而能够赋予优异的拒液性、防污性、耐磨损性。 $Y-Rf^1-Z^1-Q^1-[Z^2-X]_a$ (1) [Rf¹为2价的全氟聚醚基。Z¹为可包含O、N或Si的2价烃基。Q¹为包含(a+1)个以上的Si的(a+1)价的连接基。Z²为2价的亚烷基醚基。X为H、或具有(α取代)丙烯酰基的1价有机基团,包含1个以上的具有(α取代)丙烯酰基的1价有机基团。a为1~10。Y为F或-Z¹-Q¹-[Z²-X]_a。Z¹和用[]括起来的a个Z²全部与Q¹中的Si键合,在分子中不具有尿烷键。]

1. 由下述通式 (1) 表示的含氟丙烯酸系化合物,

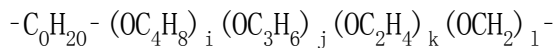


式中, Rf^1 为由碳数 1 ~ 6 的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20000 的 2 价的全氟聚醚基;

Z^1 独立地为可包含选自氧原子、氮原子和硅原子中的 1 种或 2 种以上的碳数 1 ~ 20 的 2 价的烃基, 中途可包含环状结构, 其中, 在结构中不含尿烷键;

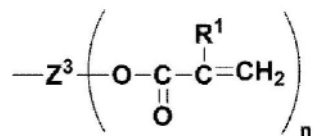
Q^1 独立地为包含至少 (a+1) 个硅原子的 (a+1) 价的连接基, 可形成环状结构, 可包含选自氧原子、氮原子和氟原子中的至少 1 种, 其中, 在结构中不含尿烷键;

Z^2 独立地为由下述式表示的 2 价的亚烷基醚基;



式中, 各重复单元可为直链状, 也可为分支状, 各重复单元之间可无规地键合, i、j、k、l 在 Z^2 的分子量成为 58 ~ 330 的范围中各自独立地为 0 ~ 10 的整数, o 为 2 ~ 10 的整数;

X 独立地为由下述式表示的结构,



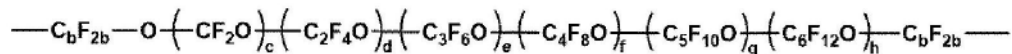
式中, R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基, Z^3 为单键、或碳数 1 ~ 18 的可包含醚键和/或酯键的 2 价或 3 价的烃基, n 为 1 或 2;

a 独立地为 1 ~ 10 的整数;

Y 为氟原子或由 $-Z^1-Q^1-[Z^2-X]_a$ 表示的 1 价的基团;

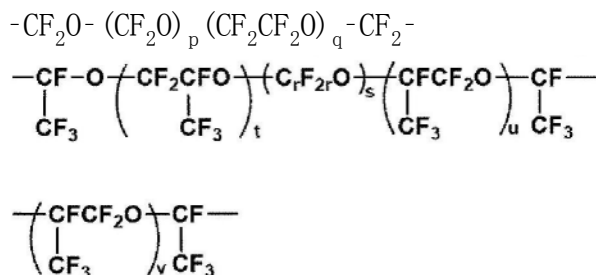
式 (1) 中的 Z^1 和用 [] 括起来的 a 个 Z^2 全部各自与 Q^1 结构中的硅原子键合。

2. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其中, 在由通式 (1) 表示的含氟丙烯酸系化合物中, Rf^1 为由下述式表示的 2 价全氟聚醚基,



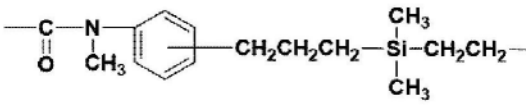
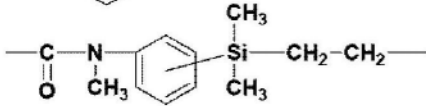
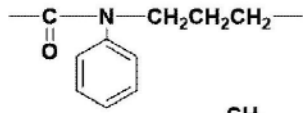
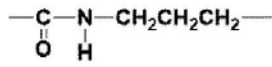
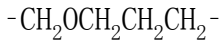
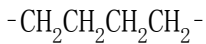
式中, b 在每个单元独立地为 1 ~ 3 的整数, c、d、e、f、g、h 各自为 0 ~ 200 的整数, c+d+e+f+g+h=3 ~ 200, 这些各单元可为直链状, 也可为分支状, 另外, 在带有 c、d、e、f、g、h 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

3. 根据权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其中, 在由通式 (1) 表示的含氟丙烯酸系化合物中, Rf^1 为由下述结构式表示的 2 价全氟聚醚基的任一个,

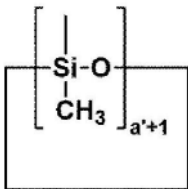


其中, 用 () 括起来的重复单元的排列是无规的, p 为 1 ~ 199 的整数, q 为 1 ~ 170 的整数, p+q 为 6 ~ 200, s 为 0 ~ 6 的整数, t、u 各自为 1 ~ 100 的整数, t+u 为 2 ~ 120 的整数, s+t+u 为 3 ~ 126 的整数, v 为 4 ~ 120 的整数。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中, Z^1 为由下述式表示的任一个结构,

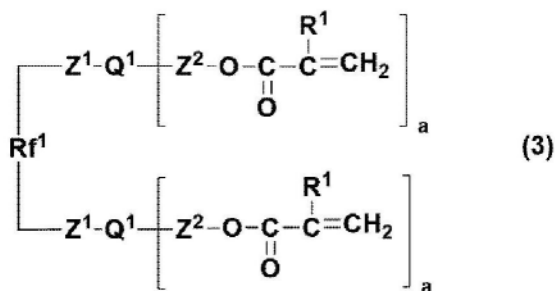
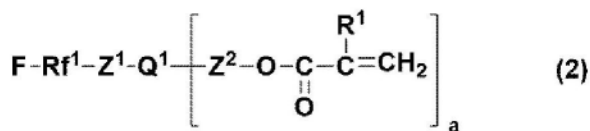


5. 根据权利要求1~3中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中, Q^1 为由下述式表示的($a'+1$)价的连接基,



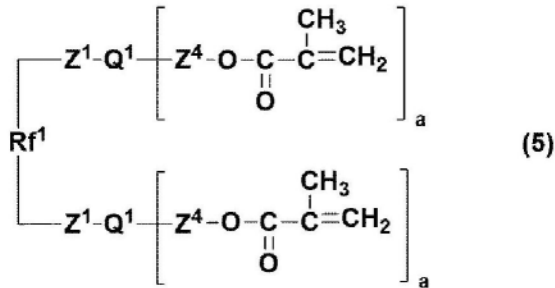
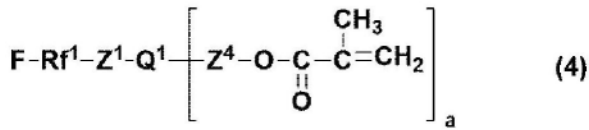
式中, a' 为2~10的整数。

6. 根据权利要求1所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物为由下述通式(2)或(3)表示的含氟丙烯酸系化合物,

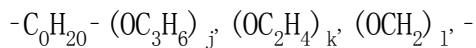


式中, Rf^1 、 Z^1 、 Z^2 、 Q^1 、 a 如上所述, R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。

7. 根据权利要求1所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物为由下述通式(4)或(5)表示的含氟丙烯酸系化合物,

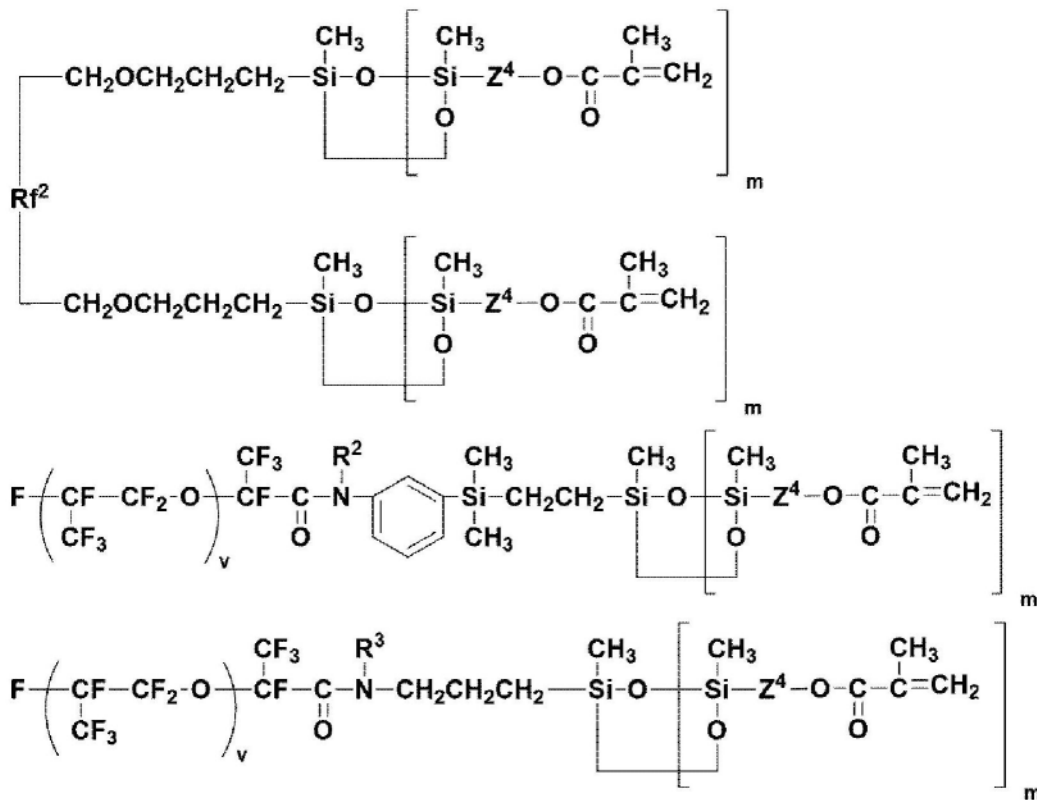


式中, Rf^1 、 Z^1 、 Q^1 、 a 如上所述, Z^4 为由下述式表示的2价的亚烷基醚基,



式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, j' 、 k' 、 l' 各自独立地为0~4的整数,其中, j' 、 k' 、 l' 之和不为0, o 为2~10的整数。

8. 根据权利要求6或7所述的含氟丙烯酸系化合物,其选自由下述式表示的含氟丙烯酸系化合物,

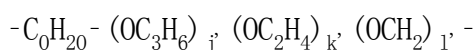


式中, Rf^2 为 $-CF_2O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q-CF_2-$, p 为1~199的整数, q 为1~170的整数, $p+q$ 为6~200,用()括起来的重复单元的排列是无规的;

v 为4~120的整数;

R^2 独立地为氢原子或甲基, R^3 独立地为氢原子、甲基或苯基;

Z^4 为由下述式表示的2价的亚烷基醚基,



式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, j' 、 k' 、 l' 各自独立地为0~4的整数,其中, j' 、 k' 、 l' 之和不为0, o 为2~10的整数;
 m 为2~5的整数。

9. 含氟活性能量线固化性组合物,其特征在于,相对于100质量份活性能量线固化性组合物,包含0.005~40质量份的根据权利要求1~8中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物。

10. 根据权利要求9所述的含氟活性能量线固化性组合物,其中,相对于100质量份的活性能量线固化性组合物,挥发性氟化合物的含量为1质量份以下。

11. 物品,其在表面具有根据权利要求9或10所述的含氟活性能量线固化性组合物的固化物层。

12. 物品,其在表面具有25℃、相对湿度40%下的水接触角为90°以上的根据权利要求9或10所述的含氟活性能量线固化性组合物的固化物层。

含氟丙烯酸系化合物、含氟活性能量线固化性组合物和物品

技术领域

[0001] 本发明涉及通过在紫外线、电子束等活性能量线固化性组合物中添加从而能够赋予优异的拒液性、防污性、耐磨损性的含氟丙烯酸系化合物和具有该含氟丙烯酸系化合物的含氟活性能量线固化性组合物以及在基材表面具有该组合物的固化物层的物品。

背景技术

[0002] 目前为止,作为保护树脂成型体等的表面的手段,一般广泛使用硬涂层处理。其为在成型体的表面形成硬质的固化树脂层(硬涂层)、使其难以损伤。作为构成硬涂层的材料,大量使用了热固化性树脂、紫外线或电子束固化型树脂等采用活性能量线的固化性组合物。

[0003] 随着树脂成型品的利用领域的扩大、高附加价值化的潮流,对于固化树脂层(硬涂层)的高功能化的要求高涨,作为其之一,需要对硬涂层赋予防污性。其为通过对硬涂层的表面赋予拒水性、拒油性等性质,从而使得难以污染或者即使污染也能够容易地去除。

[0004] 作为对硬涂层赋予防污性的方法,广泛地使用了在暂时形成的硬涂层表面将含氟防污剂涂布和/或固定的方法,对于通过将含氟固化性成分添加到固化前的固化树脂组合物中、将其涂布固化从而同时进行硬涂层的形成和防污性的赋予的方法也进行了研究。例如,在日本特开平6-211945号公报(专利文献1)中示出了通过在丙烯酸系的固化性树脂组合物中添加丙烯酸氟烷基酯、使其固化从而赋予了防污性的硬涂层的制造。

[0005] 本发明人对于能够对这样的固化性树脂组合物赋予防污性的含氟化合物,进行了各种开发,例如,在日本特开2013-237824号公报(专利文献2)中提出了通过将含氟醇化合物在热固化性树脂中配合从而赋予防污性的方法。另外,本发明人例如提出了在日本特开2010-53114号公报(专利文献3)、日本特开2010-138112号公报(专利文献4)、日本特开2010-285501号公报(专利文献5)中所示的可光固化的含氟化合物。

[0006] 但是,近年来,对于触摸面板等人的手指容易接触的物品,使用含有含氟化合物的硬涂层的用途倾向于增加,现有的含氟化合物用于该用途的情况下,硬涂层表面由于人的手指产生的磨损而消耗,防污性降低,因此并非具有在实用上能够满足需要的耐磨损性。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开平6-211945号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2013-237824号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2010-53114号公报

[0012] 专利文献4:日本特开2010-138112号公报

[0013] 专利文献5:日本特开2010-285501号公报

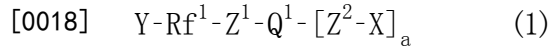
发明内容

[0014] 发明要解决的课题

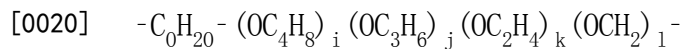
[0015] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供通过在紫外线、电子束等活性能量线固化性组合中添加从而能够赋予优异的拒液性、防污性、耐磨损性的含氟丙烯酸系化合物、具有该含氟丙烯酸系化合物的含氟活性能量线固化性组合物以及在基材表面具有该组合物的固化物层的物品。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人为了实现上述目的,反复进一步研究,结果发现:由下述通式(1)



[0019] [式中,Rf¹为由碳数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量400~20000的2价的全氟聚醚基。Z¹独立地为可包含选自氧原子、氮原子和硅原子中的1种或2种以上的碳数1~20的2价的烃基,中途可包含环状结构,不过,在结构中不含尿烷键。Q¹独立地为包含至少(a+1)个硅原子的(a+1)价的连接基,可形成环状结构,可包含选自氧原子、氮原子和氟原子中的至少1种,不过,在结构中不含尿烷键。Z²独立地为由下述式



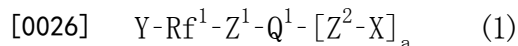
[0021] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合,i、j、k、l在Z²的分子量成为58~330的范围中,各自独立地为0~10的整数。o为2~10的整数。)

[0022] 表示的2价的亚烷基醚基。X独立地为氢原子、或可包含选自氧原子和氮原子中的至少1种的含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少1个所述含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,不过,在结构中不含尿烷键。a独立地为1~10的整数。Y为氟原子或由-Z¹-Q¹-[Z²-X]_a表示的1价的基团。式(1)中的Z¹和用[]括起来的a个Z²全部各自与Q¹结构中的硅原子键合。]

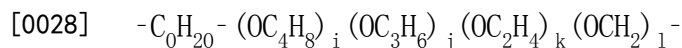
[0023] 表示的含氟丙烯酸系化合物(在分子中不含尿烷键的含氟丙烯酸系化合物)满足上述要求,可用作硬涂剂等,完成了本发明。

[0024] 因此,本发明提供下述的含氟丙烯酸系化合物、含氟活性能量线固化性组合物和物品。

[0025] [1]由下述通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物。



[0027] [式中,Rf¹为由碳数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量400~20000的2价的全氟聚醚基。Z¹独立地为可包含选自氧原子、氮原子和硅原子中的1种或2种以上的碳数1~20的2价的烃基,中途可包含环状结构,不过,在结构中不含尿烷键。Q¹独立地为包含至少(a+1)个硅原子的(a+1)价的连接基,可形成环状结构,可包含选自氧原子、氮原子和氟原子中的至少1种,不过,在结构中不含尿烷键。Z²独立地为由下述式

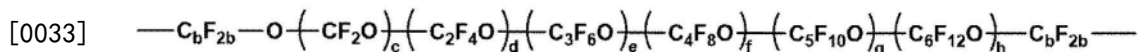


[0029] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合,i、j、k、l在Z²的分子量成为58~330的范围中,各自独立地为0~10的整数。o为2~10的整数。)

[0030] 表示的2价的亚烷基醚基。X独立地为氢原子、或可包含选自氧原子和氮原子中的至少1种的含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少1个所述含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,不过,在结构中不含尿烷键。a独立地为1~10的整数。Y为氟原子或由-Z¹-Q¹-[Z²-X]_a表示的1价的基团。式(1)中的Z¹和用[]括起来的a个Z²全部各自与Q¹结构中的硅原子键合。]

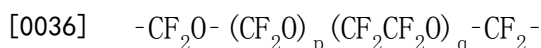
[0031] [2]根据[1]所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中,Rf¹为由下述式表示的2价全氟聚醚基。

[0032] [化1]

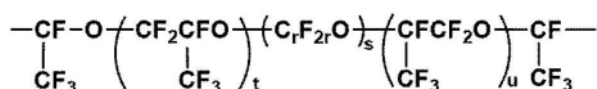


[0034] (式中,b在每个单元独立地为1~3的整数。c、d、e、f、g、h各自为0~200的整数,c+d+e+f+g+h=3~200。这些各单元可为直链状,也可为分支状,另外,在带有c、d、e、f、g、h的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

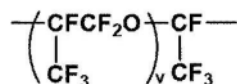
[0035] [3]根据[1]或[2]所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中,Rf¹为由下述结构式表示的2价全氟聚醚基的任一个。



[0037] [化2]

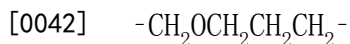
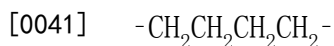


[0038]

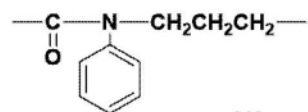
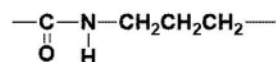


[0039] (其中,用()括起来的重复单元的排列是无规的,p为1~199的整数,q为1~170的整数,p+q为6~200。s为0~6的整数,t、u各自为1~100的整数,t+u为2~120的整数,s+t+u为3~126的整数。v为4~120的整数。)

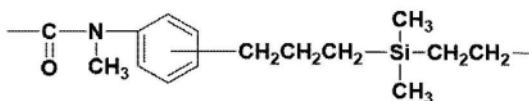
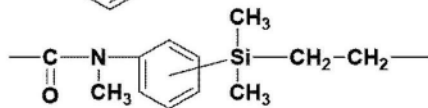
[0040] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中,Z¹为由下述式表示的任一个结构。



[0043] [化3]

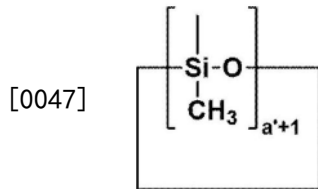


[0044]



[0045] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中,Q¹为由下述式表示的(a'+1)价的连接基。

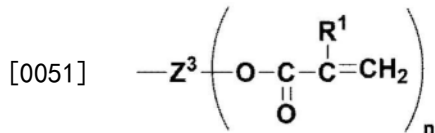
[0046] [化4]



[0048] (式中, a' 为2~10的整数。)

[0049] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,在由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物中, X 为由下述式表示的结构。

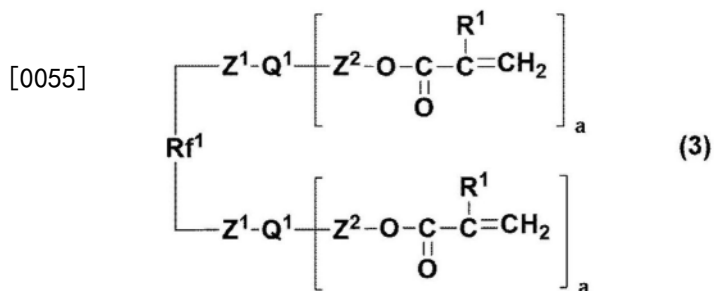
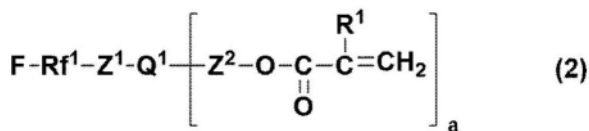
[0050] [化5]



[0052] (式中, R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基, Z^3 为单键、或碳数1~18的、可包含醚键和/或酯键的2价或3价的烃基, n 为1或2。)

[0053] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物为由下述通式(2)或(3)表示的含氟丙烯酸系化合物。

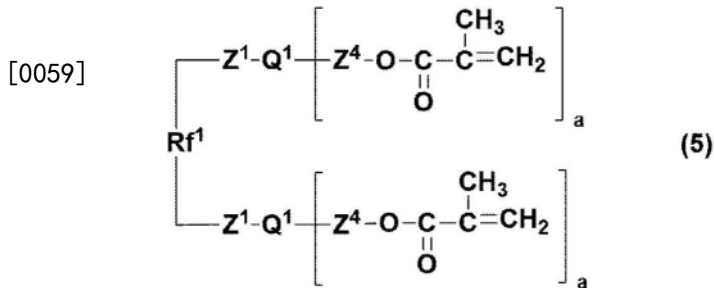
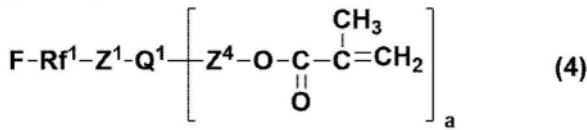
[0054] [化6]



[0056] (式中, Rf^1 、 Z^1 、 Z^2 、 Q^1 、 a 如上所述。 R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基。)

[0057] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物为由下述通式(4)或(5)表示的含氟丙烯酸系化合物。

[0058] [化7]



[0060] [式中, Rf¹、Z¹、Q¹、a如上所述。Z⁴为由下述式

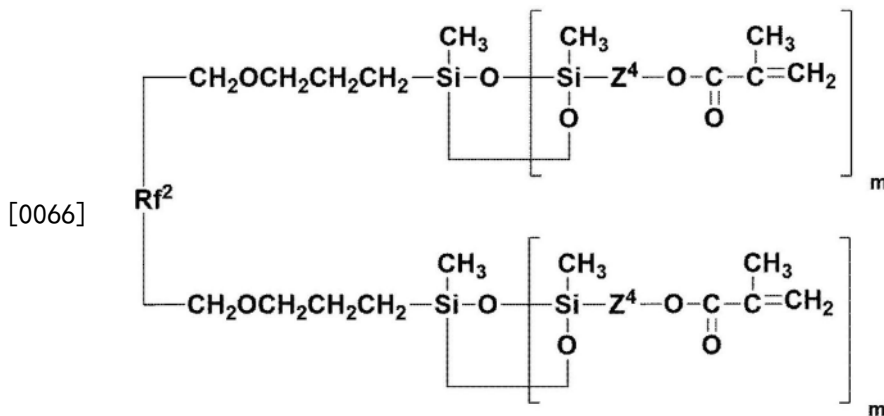
[0061] -C₀H₂₀- (OC₃H₆)_j (OC₂H₄)_k (OCH₂)_l-

[0062] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, j'、k'、l'各自独立地为0~4的整数,不过, j'、k'、l'之和不为0。o为2~10的整数。)

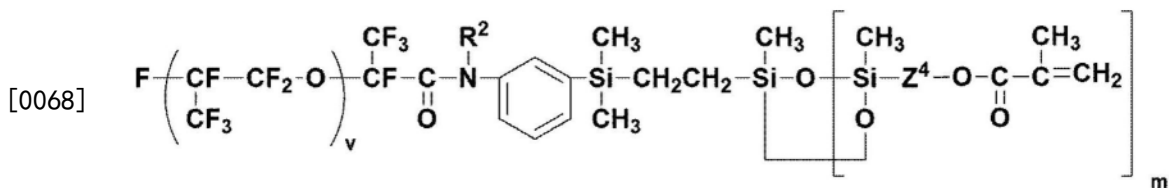
[0063] 表示的2价的亚烷基醚基。]

[0064] [9]根据[1]~[8]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其选自由下述式表示的含氟丙烯酸系化合物。

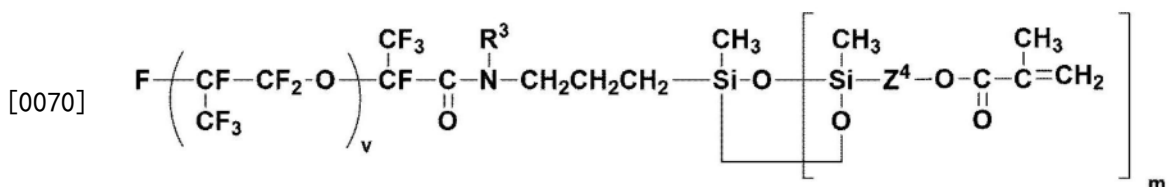
[0065] [化8]



[0067] [化9]

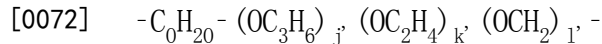


[0069] [化10]



[0071] [式中, Rf²为 -CF₂O- (CF₂O)_p (CF₂CF₂O)_q -CF₂- , p为1~199的整数, q为1~170的整数, p+q为6~200,用()括起来的重复单元的排列是无规的。v为4~120的整数。R²独立地为氢原

子或甲基, R^3 独立地为氢原子、甲基或苯基。 Z^4 为由下述式



[0073] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, j' 、 k' 、 l' 各自独立地为0~4的整数,不过, j' 、 k' 、 l' 之和不为0。 o 为2~10的整数。)

[0074] 表示的2价的亚烷基醚基, m 为2~5的整数。]

[0075] [10]含氟活性能量线固化性组合物,其特征在于,相对于100质量份活性能量线固化性组合物,包含0.005~40质量份的根据[1]~[9]中任一项所述的含氟丙烯酸系化合物。

[0076] [11]根据[10]所述的含氟活性能量线固化性组合物,其中,相对于100质量份的活性能量线固化性组合物,挥发性氟化合物的含量为1质量份以下。

[0077] [12]物品,其在表面具有根据[10]或[11]所述的含氟活性能量线固化性组合物的固化物层。

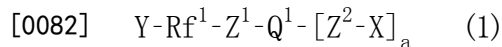
[0078] [13]物品,其在表面具有25℃、相对湿度40%下的水接触角为90°以上的、根据[10]或[11]所述的含氟活性能量线固化性组合物的固化物层。

[0079] 发明的效果

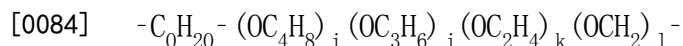
[0080] 本发明的含氟丙烯酸系化合物由于在分子中不含尿烷键,因此即使由于磨损,防污性也难以降低。因此,该含氟丙烯酸系化合物可作用于对紫外线固化性、热固化性的硬涂剂、涂料、树脂、减反射涂层用组合物等赋予拒液性、防污性、耐磨损性的防污添加剂等。

具体实施方式

[0081] 本发明的含氟丙烯酸系化合物由下述通式(1)表示,可为混合物。



[0083] [式中, Rf^1 为由碳数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量400~20000的2价的全氟聚醚基。 Z^1 独立地为可包含选自氧原子、氮原子和硅原子中的1种或2种以上的碳数1~20的2价的烃基,中途可包含环状结构,不过,在结构中不含尿烷键。 Q^1 独立地为包含至少(a+1)个硅原子的(a+1)价的连接基,可形成环状结构,可包含选自氧原子、氮原子和氟原子中的至少1种,不过,在结构中不含尿烷键。 Z^2 独立地为由下述式



[0085] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, i 、 j 、 k 、 l 在 Z^2 的分子量成为58~330的范围中,各自独立地为0~10的整数。 o 为2~10的整数。)

[0086] 表示的2价的亚烷基醚基。 X 独立地为氢原子、或可包含选自氧原子和氮原子中的至少1种的含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少1个所述含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,不过,在结构中不含尿烷键。 a 独立地为1~10的整数。 Y 为氟原子或由 $-Z^1-Q^1-[Z^2-X]_a$ 表示的1价的基团。式(1)中的 Z^1 和用[]括起来的 a 个 Z^2 全部各自与 Q^1 结构中的硅原子键合。]

[0087] 本发明人发现:在分子中含有尿烷键的含氟丙烯酸系化合物虽然与非氟系有机溶剂的相容性优异,但是在添加到活性能量线固化性组合物中的情况下,由于与实际使用相伴的磨损,固化被膜表面的防污性显著地降低。因此,本发明的含氟丙烯酸系化合物的特征在于,由于具有作为拒水拒油性基团的全氟聚醚基、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基,并且在分子中不含尿烷键,因此通过将该化合物添加到活性能量线固化性组合物中,从而能够赋

予优异的拒液性、防污性、耐磨损性。

[0088] 上述式(1)中, Rf^1 为由碳数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量400~20000的2价的全氟聚醚基, Rf^1 优选具有碳数1~6、特别是以下的碳数1~3的全氟氧亚烷基结构作为主要的重复单元。

[0089] $-CF_2O-$

[0090] $-CF_2CF_2O-$

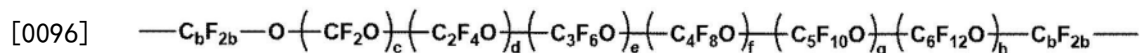
[0091] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0092] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0093] 这些结构可以是任一个的均聚物、或者由多个结构构成的无规、嵌段聚合物。

[0094] 作为具有这样的结构的 Rf^1 的例子, 例如能够列举出以下的结构。

[0095] [化11]



[0097] (式中, b 在每个单元独立地为1~3的整数。 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 各自为0~200的整数, $c+d+e+f+g+h=3\sim 200$ 。这些各单元可为直链状, 也可为分支状, 另外, 在带有 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0098] 在上述式中, b 在每个单元各自独立地为1~3的整数。

[0099] 另外, c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 各自为0~200的整数, 优选地, c 为5~100的整数, d 为5~100的整数, e 为0~100的整数, f 为0~100的整数, g 为0~100的整数, h 为0~100的整数, $c+d+e+f+g+h=3\sim 200$ 、优选为10~105, 更优选地, $c+d$ 为10~105的整数、特别是15~60的整数, $e=f=g=h=0$ 。如果 $c+d+e+f+g+h$ 比上述上限值小, 则密合性、固化性良好, 如果比上述下限值大, 则能够充分地发挥氟聚醚基的特征, 因此优选。

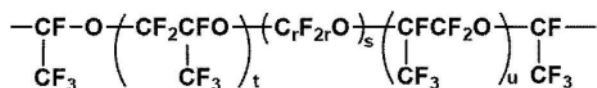
[0100] 在上述式中, 各单元可为直链状, 也可为分支状。另外, 在带有 c 、 d 、 e 、 f 、 g 、 h 的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0101] 作为具有这样的结构的 Rf^1 的优选的例子, 例如能够列举出以下的结构。

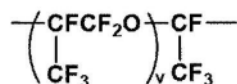
[0102] $-CF_2O-(CF_2O)_p(CF_2CF_2O)_q-CF_2-$

[0103] (式中, 用()括起来的重复单元的排列是无规的, p 为1~199的整数、优选1~99的整数, q 为1~170的整数、优选1~99的整数, $p+q$ 为6~200的整数、优选10~100的整数。)

[0104] [化12]



[0105]

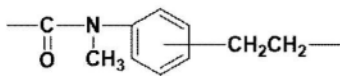
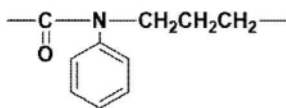
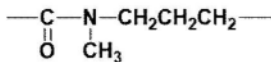
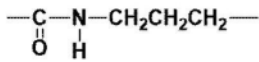
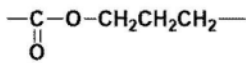
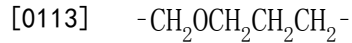
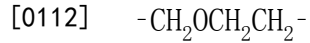
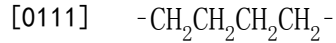
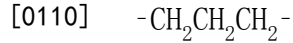
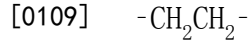


[0106] (式中, 用()括起来的重复单元的排列是无规的, s 为0~6的整数, t 为1~100的整数, u 为1~100的整数, $t+u$ 为2~120的整数、优选4~100的整数, $s+t+u$ 为3~126的整数、优选4~100的整数。 v 为4~120的整数、优选4~80的整数。)

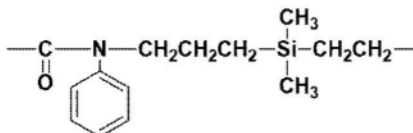
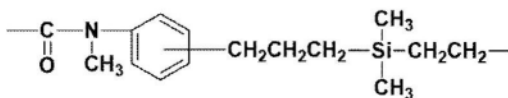
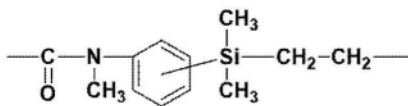
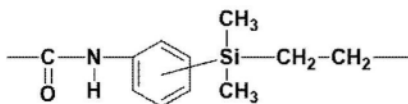
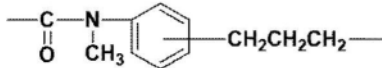
[0107] 就 Rf^1 的分子量而言, 相应的结构部分的数均分子量分别包含在400~20000、优选800~10000的范围内即可, 对于其分子量分布, 并无特别限定。应予说明, 在本发明中, 分子

量为由基于 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的末端结构与主链结构的比率所算出的数均分子量(下同)。

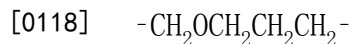
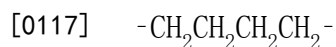
[0108] 在上述式(1)中, Z^1 独立地为可包含选自氧原子、氮原子和硅原子中的1种或2种以上的、碳数1~20的2价的烃基,在中途可包含环状结构,不过,在结构中不含尿烷键。作为 Z^1 的特别优选的结构,能够列举出以下的结构。再有,在下述的结构中,优选左侧的键合端与 Rf^1 键合,右侧的键合端与 Q^1 键合。

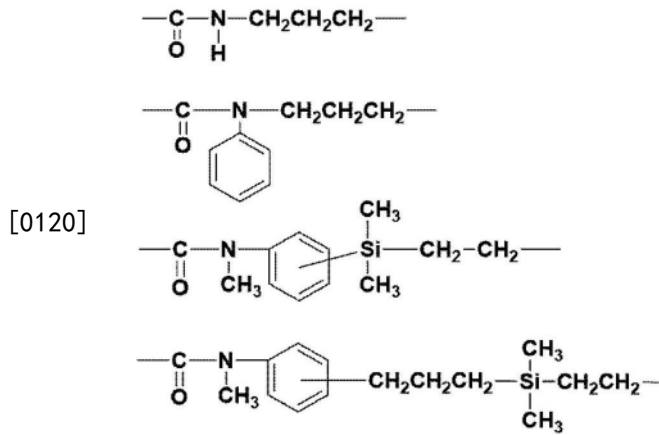


[0115]



[0116] 作为 Z^1 ,更优选下述所示的结构。



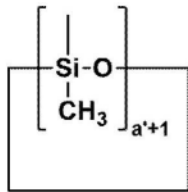


[0121] 上述式(1)中,a独立地为1~10的整数,优选为2~8的整数。

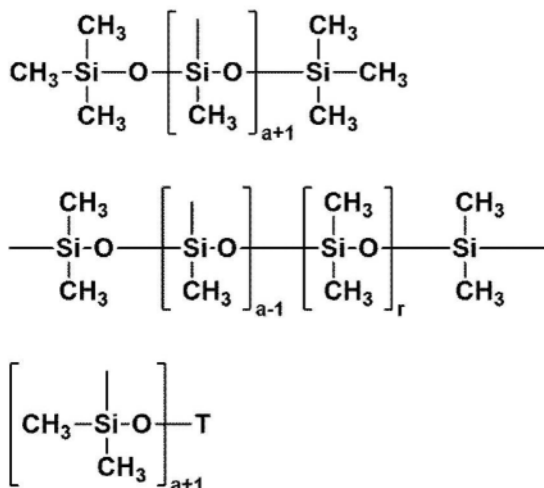
[0122] 上述式(1)中, Q^1 独立地为包含至少(a+1)个硅原子的(a+1)价的连接基,可形成环状结构,可包含选自氧原子、氮原子和氟原子中的至少1种,不过在结构中不含尿烷键。作为这样的 Q^1 的优选的结构,可列举出各自具有(a+1)个Si原子的硅氧烷结构、未取代或卤素取代的硅亚烷基结构、硅亚芳基结构或由这些的2种以上的组合构成的(a+1)价的连接基。作为特别优选的结构,具体地,示出下述的结构。

[0123] 其中,在下述式中,a与上述式(1)的a相同,独立地为1~10的整数,优选为2~8的整数。 a' 为2~10的整数,优选为2~7的整数。 r 为1~5的整数,优选为3~5的整数。各单元的排列是无规的,(a+1)个、($a'+1$)个各单元等的键合端(硅原子)与上述式(1)中的用[]括起来的a个 Z^2 和 Z^1 的任一个基团键合。

[0124] [化15]

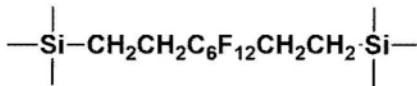
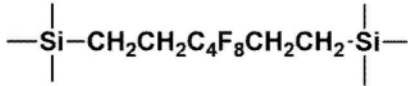
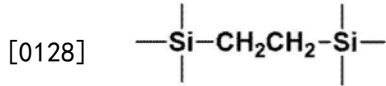
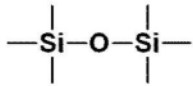


[0125]



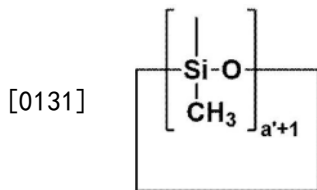
[0126] 其中,T为(a+1)价的连接基,例如可例示以下的基团。

[0127] [化16]



[0129] 这些中,上述式(1)中的 Q^1 优选为由

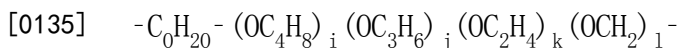
[0130] [化17]



[0132] (式中, a' 如上所述。)

[0133] 表示的($a'+1$)价的连接基。

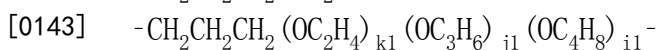
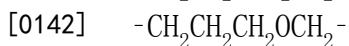
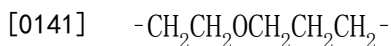
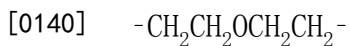
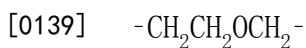
[0134] 在上述式(1)中, Z^2 独立地为由下述式



[0136] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, i 、 j 、 k 、 l 在 Z^2 的分子量成为58~330、优选72~300的范围中各自独立地为0~10的整数(即, i 、 j 、 k 、 l 之和为1以上。),优选地, i 为0~5的整数, j 为0~5的整数, k 为0~5的整数, l 为0~5的整数。 o 为2~10的整数,优选为2~8的整数。)

[0137] 表示的2价的亚烷基醚基。再有,在上述的结构中,优选左侧的键合端与 Q^1 键合,右侧的键合端与X键合。

[0138] 作为 Z^2 ,作为优选的结构,能够列举出以下的结构。



[0144] 其中, $k1$ 为0~10的整数, $j1$ 为0~10的整数, $i1$ 为0~10的整数, Z^2 的分子量可为86~330。重复单元的排列与种类无关,是无规的。另外,各重复单元可不是单一体,而是结构异构体的混合物。如果 Z^2 的分子量不到58,则该含氟丙烯酸系化合物变得难以与一般的非氟系有机溶剂混用,如果超过330,则该含氟丙烯酸系化合物的防污性赋予能力变得不充分。

[0145] 作为 Z^2 ,作为特别优选的结构,可列举出以下的结构,其中优选 k_1 为1~4, j_1 为1~4。

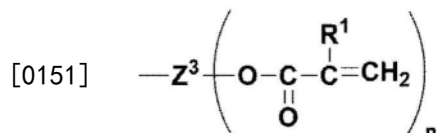
[0146] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{k_1}-$

[0147] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_{j_1}-$

[0148] 上述式(1)中, X 独立地为氢原子、或可包含选自氧原子和氮原子中的至少1种的含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少1个上述含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基团,不过,在结构中不含尿烷键。

[0149] 作为 X ,优选由下述式表示的结构。

[0150] [化18]



[0152] (式中, R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基、或三氟甲基, Z^3 为单键、或碳数1~18的、可包含醚键和/或酯键的2价或3价的烃基, n 为1或2。)

[0153] 其中, R^1 各自独立地为氢原子、氟原子、甲基、或三氟甲基,优选氢原子和甲基。

[0154] 另外,其中, n 为1或2,优选为1。

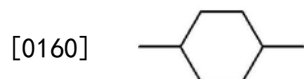
[0155] 另外,其中, Z^3 为单键、或碳数1~18的、可包含醚键和/或酯键的2价或3价的烃基。优选为单键、或以下的结构。

[0156] $-\text{CH}_2-$

[0157] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0158] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0159] [化19]



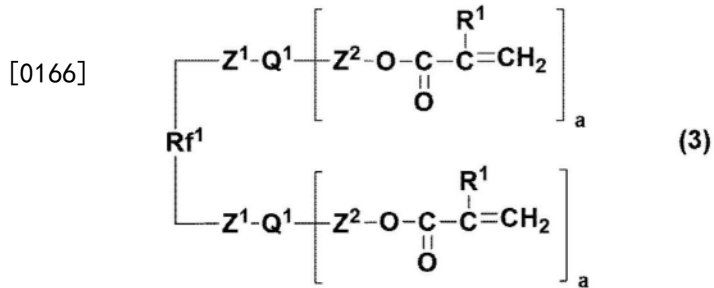
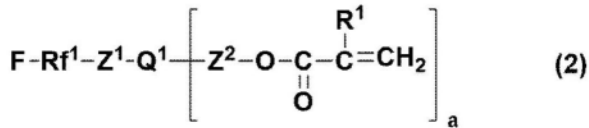
[0161] 作为 X ,优选由下述式表示的基团。

[0162] $-\text{Z}'-\text{OC}(=\text{O})-\text{CR}^4=\text{CH}_2$

[0163] (式中, R^4 为氢原子或甲基, Z' 为单键、亚甲基、亚乙基、或亚丙基。)

[0164] 作为由上述式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物,优选由下述通式(2)或(3)表示的化合物。

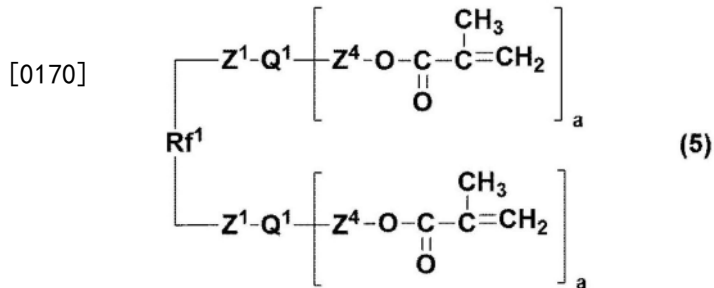
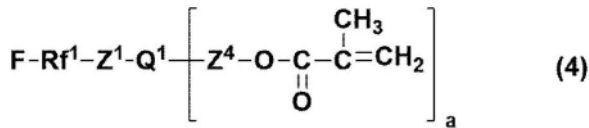
[0165] [化20]



[0167] (式中, Rf^1 、 Z^1 、 Z^2 、 Q^1 、 R^1 、 a 如上所述。)

[0168] 作为由上述式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物,进一步优选由下述通式(4)或(5)表示的化合物。

[0169] [化21]



[0171] [式中, Rf^1 、 Z^1 、 Q^1 、 a 如上所述。 Z^4 为由下述式

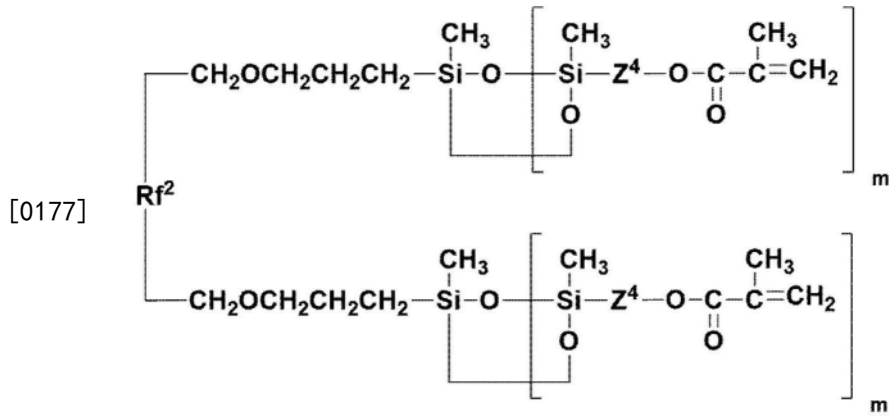
[0172] $-\text{C}_0\text{H}_{20}- (\text{OC}_3\text{H}_6)_j (\text{OC}_2\text{H}_4)_k (\text{OCH}_2)_{l'} -$

[0173] (式中,各重复单元可为直链状,也可为分支状,各重复单元之间可无规地键合, j' 、 k' 、 l' 各自独立地为0~4的整数,不过, j' 、 k' 、 l' 之和不为0。 o 为2~10的整数。)

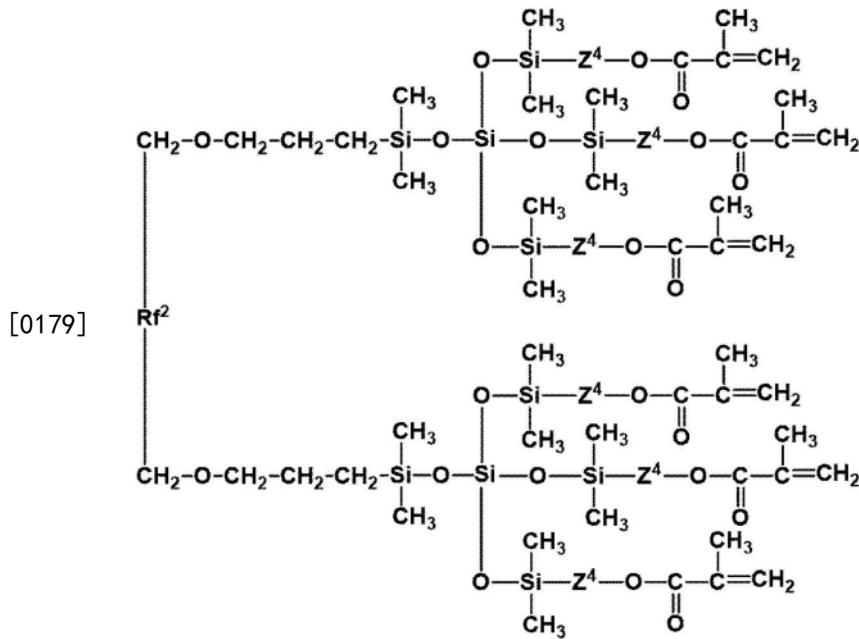
[0174] 表示的2价的亚烷基醚基。]

[0175] 作为由上述式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物,更具体地,能够例示下述所示的化合物。

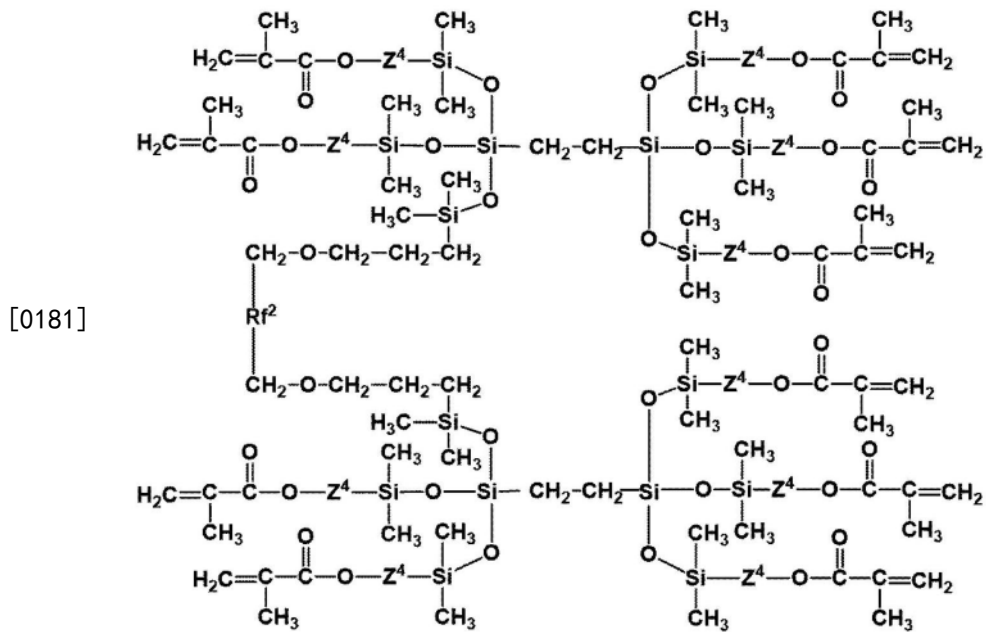
[0176] [化22]



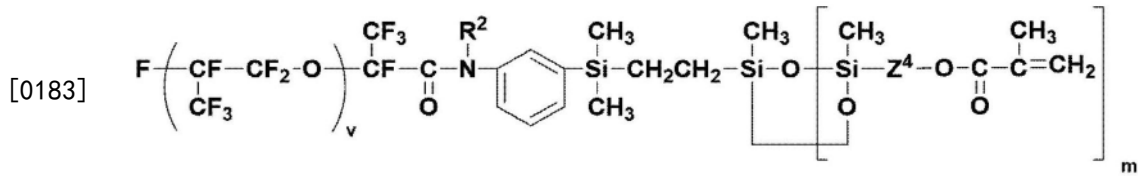
[0178] [化23]



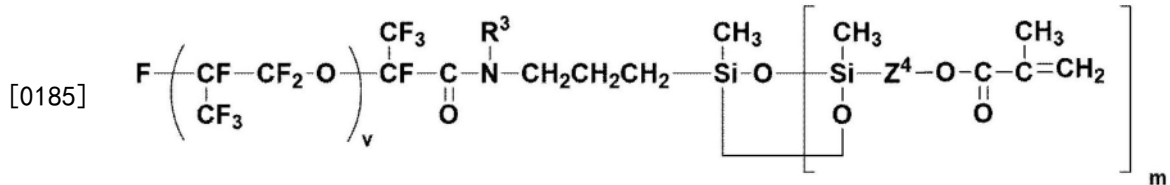
[0180] [化24]



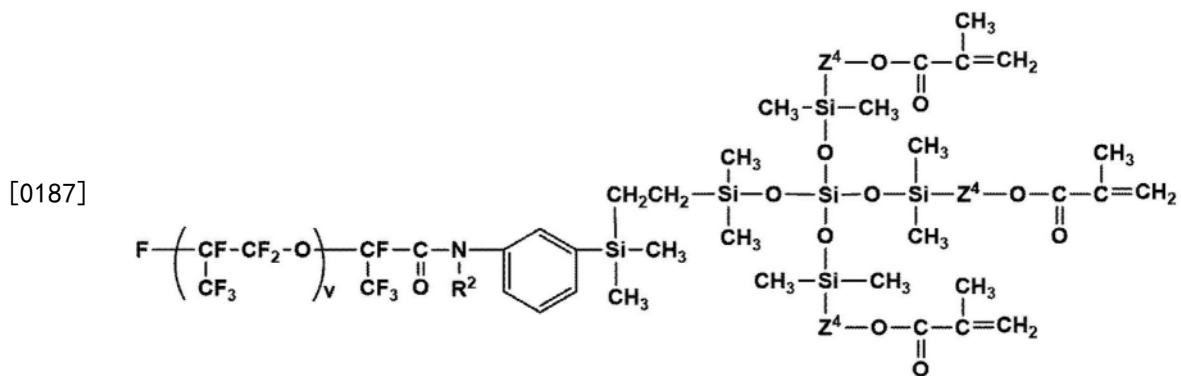
[0182] [化25]



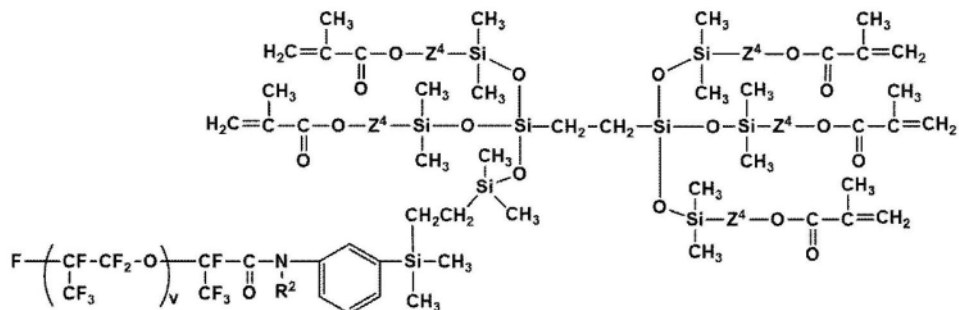
[0184] [化26]



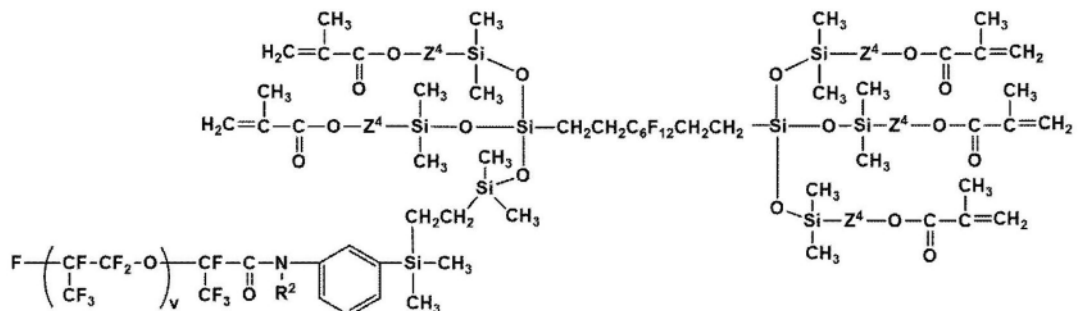
[0186] [化27]



[0188] [化28]



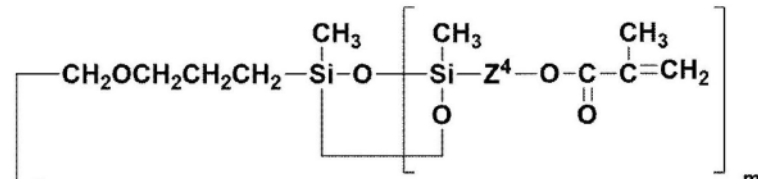
[0189]



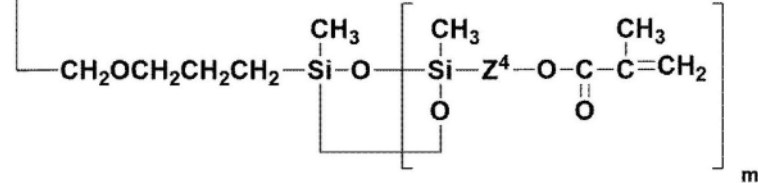
[0190] (式中, Rf^2 为 $-\text{CF}_2\text{O}-$ $(\text{CF}_2\text{O})_p$ $(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q$ $-\text{CF}_2-$, 用 $()$ 括起来的重复单元的排列是无规的。 m 为 2~5 的整数, R^2 独立地为氢原子或甲基, R^3 独立地为氢原子、甲基或苯基。 p 、 q 、 $p+q$ 、 Z^4 、 v 如上所述。)

[0191] 这些中, 特别优选下述所示的化合物。

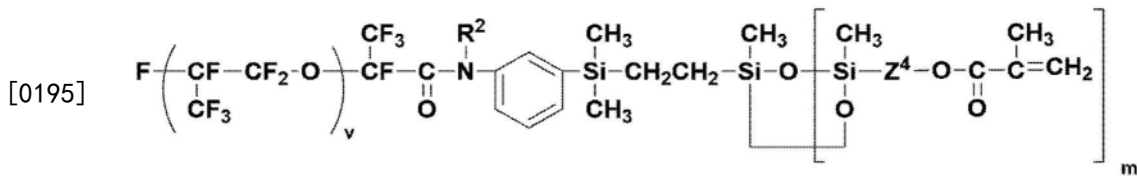
[0192] [化29]



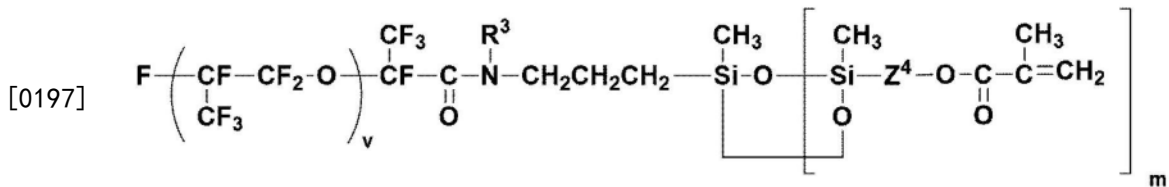
[0193]



[0194] [化30]

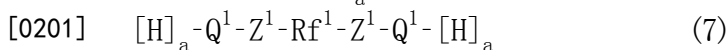
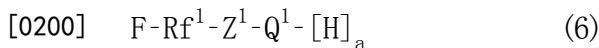


[0196] [化31]



[0198] (式中, Rf²、m、R²、R³、Z⁴、v如上所述。)

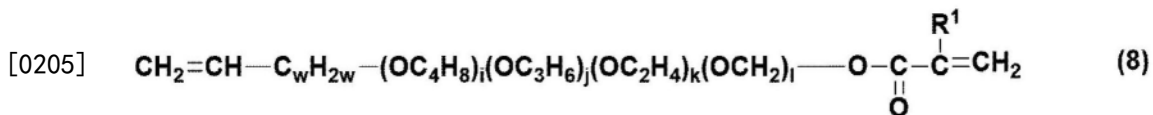
[0199] 就由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物而言,对其合成法并无特别限制,例如作为由通式(2)或(3)表示的含氟丙烯酸系化合物的实施方式之一,首先,能够通过使由下述通式(6)或(7)



[0202] (式中, Rf¹、Z¹、Q¹、a如上所述,式(6)、(7)中的用[]括起来的a个氢原子(H)全部各自与Q¹结构中的硅原子键合。)

[0203] 表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物与由下述通式(8)

[0204] [化32]

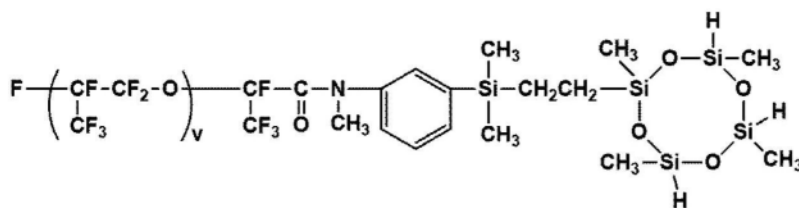


[0206] (式中, R¹、i、j、k、l如上所述。w为0~8的整数。)

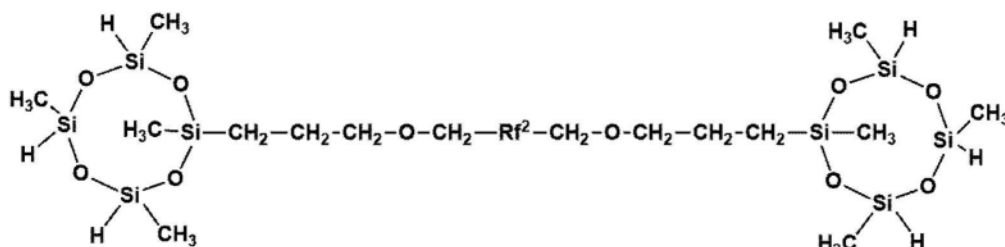
[0207] 表示的含有具有亚烷基醚基的(邻接的)末端脂肪族不饱和基团(例如在末端含有烯基等脂肪族不饱和双键的烷基、或末端烯基)、和丙烯酰基或α取代丙烯酰基的化合物进行氢化硅烷化加成反应而得到。

[0208] 其中,作为由上述式(6)、(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物,能够例示下述所示的化合物。

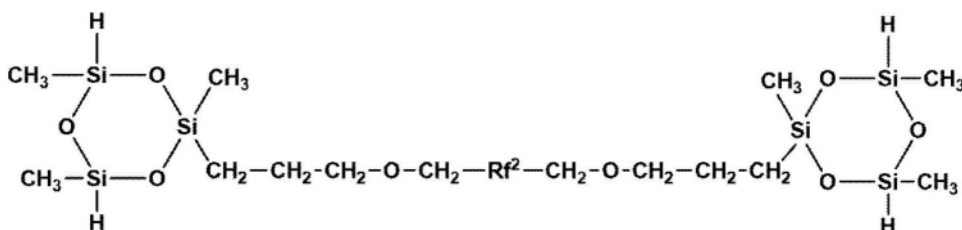
[0209] [化33]



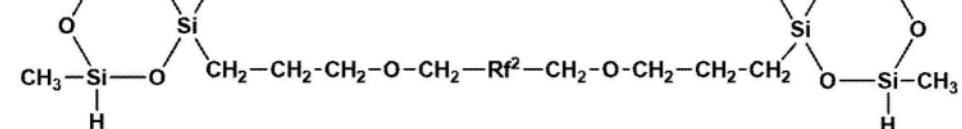
[0210]



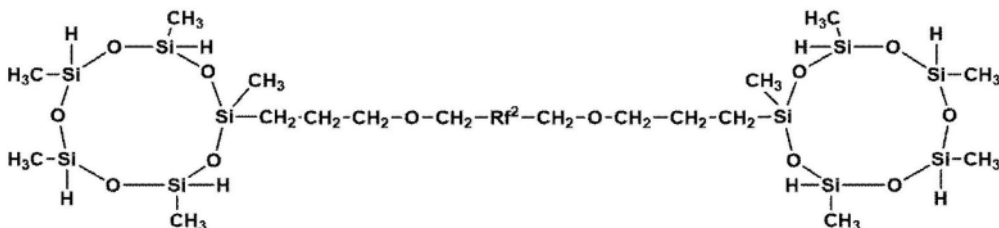
[0211] [化34]



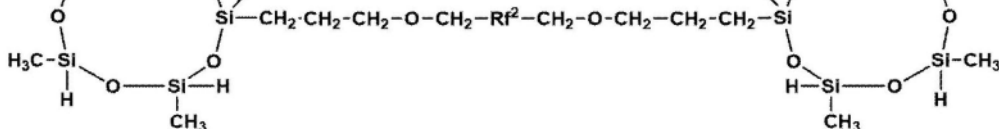
[0212]



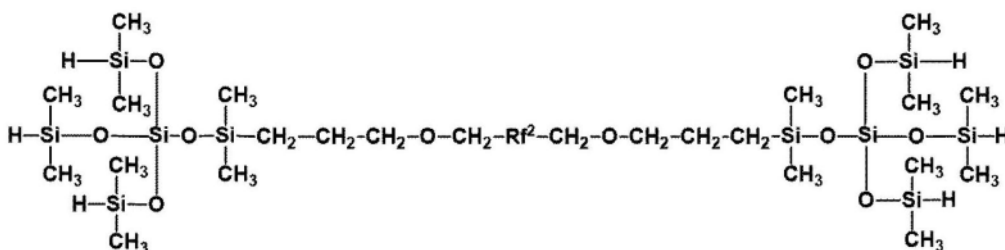
[0213] [化35]



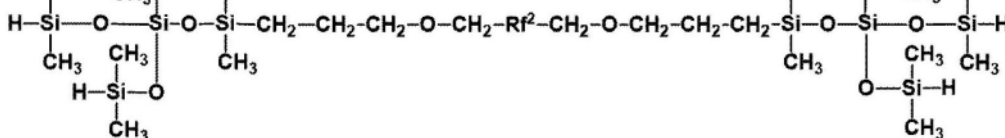
[0214]



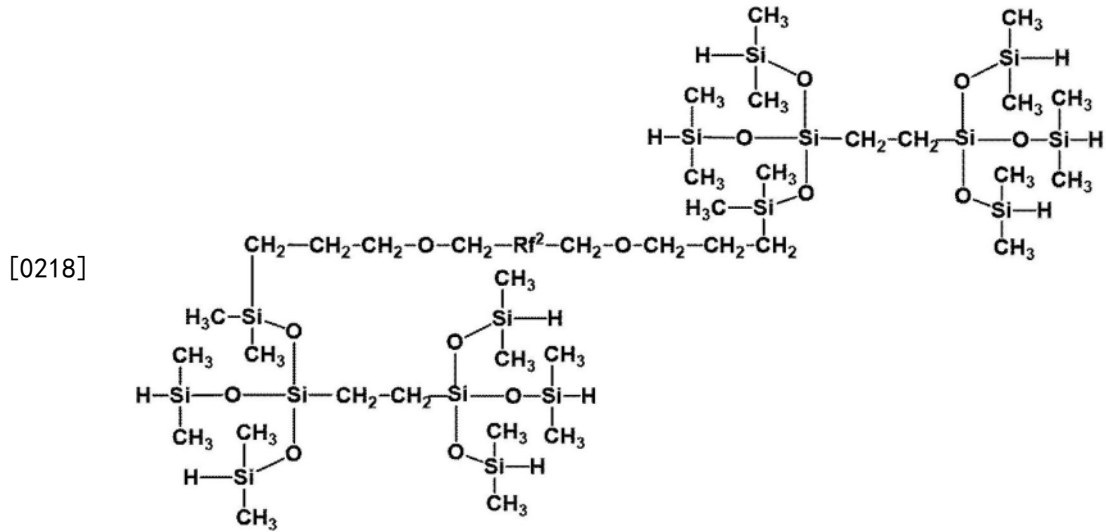
[0215] [化36]



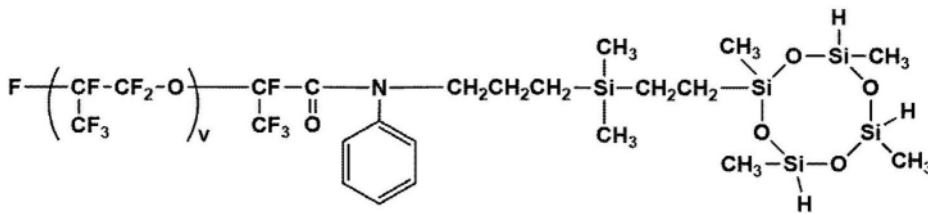
[0216]



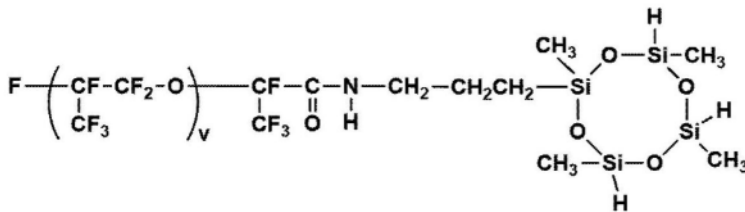
[0217] [化37]



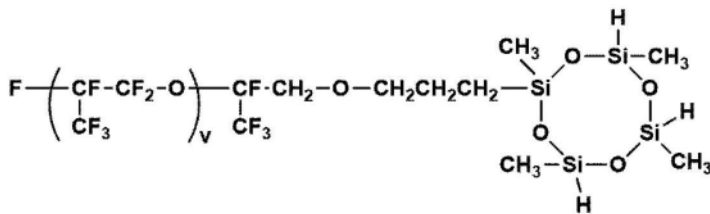
[0219] [化38]



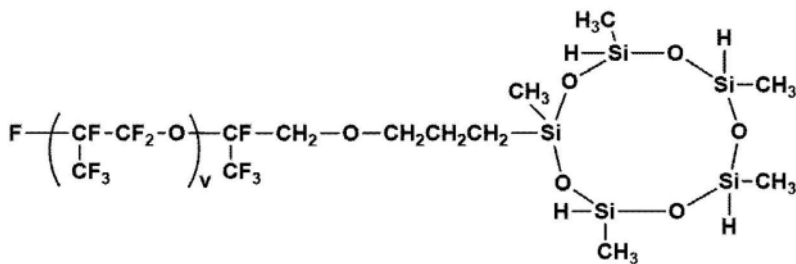
[0220]



[0221] [化39]

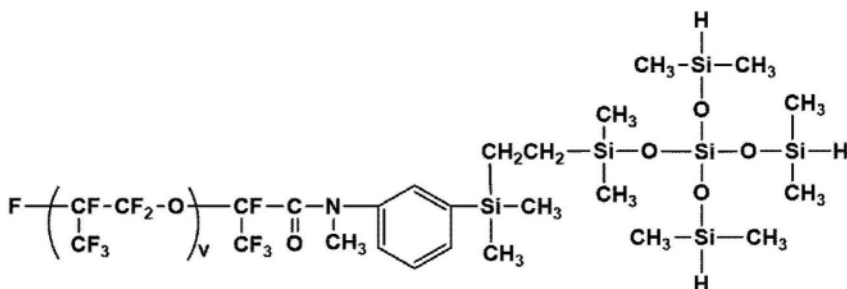


[0222]

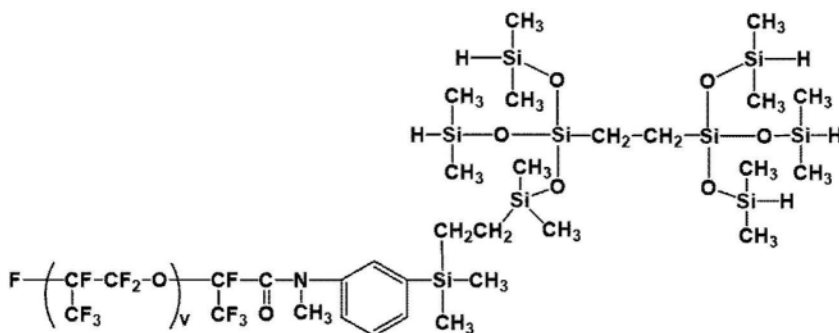


[0223] [化40]

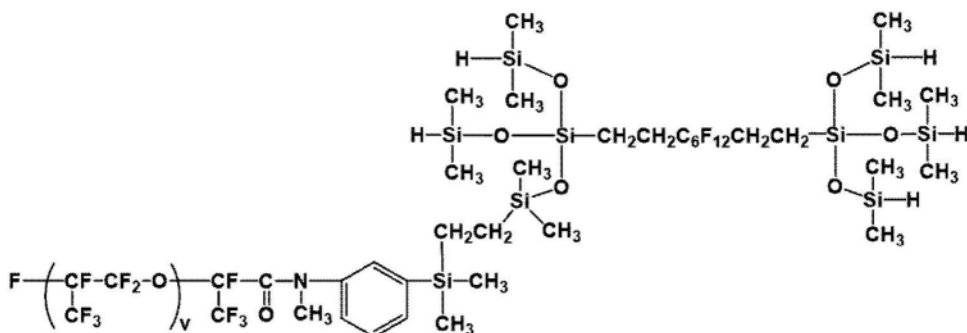
[0224]



[0225] [化41]



[0226]

[0227] (式中, Rf²、v与上述相同。)

[0228] 另外,作为由上述式(8)表示的含有具有亚烷基醚基的(邻接的)末端脂肪族不饱和基团(例如在末端含有烯基等脂肪族不饱和双键的烷基、即、用由CH₂=CH-表示的外部烯烃(乙烯基)将末端封端的烷基、或该外部烯烃(乙烯基)、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物,能够例示下述的化合物。

[0229] CH₂=CHCH₂(OC₂H₄)_{k2}(OC₃H₆)_{j2}(OC₄H₈)_{i2}-O-C(=O)-CH=CH₂[0230] CH₂=CHCH₂(OC₂H₄)_{k2}(OC₃H₆)_{j2}(OC₄H₈)_{i2}-O-C(=O)-C(CH₃)CH₂[0231] CH₂=CH(OC₂H₄)_{k2}(OC₃H₆)_{j2}(OC₄H₈)_{i2}-O-C(=O)-CH=CH₂[0232] CH₂=CH(OC₂H₄)_{k2}(OC₃H₆)_{j2}(OC₄H₈)_{i2}-O-C(=O)-C(CH₃)CH₂

[0233] (式中,k₂为0~10的整数,j₂为0~10的整数,i₂为0~10的整数,只要相当于式(8)的CH₂=CH-C_wH_{2w}-(OC₄H₈)_i(OC₃H₆)_j(OC₂H₄)_k(OCH₂)₁-的部分的分子量成为57~329即可。重复单元的排列与种类无关,是无规的。另外,各重复单元可不为单一体,而是结构异构体的混合物。)

[0234] 其中,特别优选以下的化合物。

[0235] CH₂=CHCH₂-(OC₂H₄)_{k3}-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂[0236] CH₂=CHCH₂-(OC₃H₆)_{j3}-O-C(=O)-C(CH₃)=CH₂

[0237] (式中, k_3 为1~4的整数, j_3 为1~4的整数。)

[0238] 以往,在采用氢化硅烷化加成反应将丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基引入含氟化合物中的情况下,主要使用了甲基丙烯酸烯丙酯,甲基丙烯酸烯丙酯中的烯丙基(末端脂肪族不饱和基团)在氢化硅烷化加成反应中反应性低,因此作为反应部位,不仅作为目标的烯丙基(末端脂肪族不饱和基团)进行氢化硅烷化加成反应,而且作为副反应,在甲基丙烯酰基处氢化硅烷化加成反应也进行,因此不适合。在本发明中,通过使用含有具有亚烷基醚基的(邻接的)末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物,充分确保该末端脂肪族不饱和基团的反应性,因此有效地抑制副反应的丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的氢化硅烷化加成的进行。

[0239] 就由上述式(6)、(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物与由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物而言,优选将它们混合搅拌,在铂族金属系的加成反应催化剂存在下、反应温度50~150℃、优选60~120℃下进行1分钟~72小时、特别是5分钟~12小时反应。如果反应温度过低,有时反应没有充分地进行就停止,如果过高,由于氢化硅烷化的反应热导致的温度上升,反应变得不能控制,有时发生突沸、原料的分解等。

[0240] 在这种情况下,就由式(6)、(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物与由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物的进料比率而言,相对于由式(6)或(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物的用[]括起来的H的总摩尔数,优选使用0.8~5倍摩尔、特别是1~2倍摩尔的由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物的不饱和基团来反应。由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物如果与其相比过少,有可能由式(6)、(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物中Si-H基大量残存,得不到目标的效果。如果在其以上过多,则反应溶液的均匀性降低,反应速度变得不稳定,另外,在反应后进行由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物的除去的情况下,随着剩余的未反应成分增加,必须相应地严格控制加热、减压、抽提等的条件。

[0241] 加成反应催化剂能够使用例如包含铂、铑或钯等铂族金属的化合物。其中优选包含铂的化合物,能够使用六氯铂(IV)酸六水合物、铂羰基乙烯基甲基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、铂-辛醛/辛醇络合物、氯铂酸与烯炔、醛、乙烯基硅氧烷或炔属醇类等的络合物、或者负载于活性炭的铂。

[0242] 就加成反应催化剂的配合量而言,相对于由式(6)或(7)表示的具有多官能Si-H基的氟聚醚化合物,优选所含的金属量成为0.1~5000质量ppm,更优选为0.1~1000质量ppm。

[0243] 上述的加成反应即使溶剂不存在,也可实施,根据需要,可用溶剂稀释。此时的稀释溶剂能够利用甲苯、二甲苯、异辛烷等一般广泛使用的有机溶剂。作为这样的有机溶剂,优选沸点为目标的反应温度以上并且不阻碍反应、反应后生成的由式(2)或(3)表示的含氟丙烯酸系化合物在上述反应温度下可溶的有机溶剂。例如优选六氟间二甲苯、次苣基三氟等氟改性芳族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等部分氟改性的溶剂,特别优选六氟间二甲苯。

[0244] 在使用溶剂的情况下,其使用量相对于100质量份由式(6)或(7)表示的具有多官

能Si-H基的氟聚醚化合物,优选为5~2000质量份,更优选为50~500质量份。如果比该量少,溶剂产生的稀释的效果弱,如果多,稀释过度度升高,有时招致反应速度的降低。

[0245] 在反应结束后,通过采用减压馏除、抽提、吸附等公知的方法将未反应的由式(8)表示的含有末端脂肪族不饱和基团、和丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物、稀释溶剂除去,从而能够得到由式(2)或(3)表示的含氟丙烯酸系化合物。

[0246] 就采用以上的反应得到的由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物而言,进行浓缩、柱精制、蒸馏、抽提等精制离析操作,另外,也能够将反应溶液直接作为包含由通式(1)表示的含氟丙烯酸系化合物的混合物使用,或者用有机溶剂等进一步稀释而使用。

[0247] 本发明的一个实施方式为含氟活性能量线固化性组合物,其特征在于,相对于100质量份后述的活性能量线固化性组合物,作为本发明的第一实施方式的含氟丙烯酸系化合物的含量为0.005~40质量份,优选为0.01~20质量份。该化合物的配合量如果变得过少,则形成了固化物时不能将该化合物充分地配置在表面,不能显示所期待的拒液性、防污性,该化合物的配合量如果变得比该量大,则含氟丙烯酸系化合物对于固化物层的强度、硬度的影响过度增大,丧失本来的活性能量线固化性组合物的固化物特性。

[0248] 用于本发明的一个实施方式的活性能量线固化性组合物只要通过紫外线、电子束等活性能量线的照射而产生固化物,则并无特别限制,特别优选包含非氟系丙烯酸系化合物(a)、光聚合引发剂(b)。

[0249] 作为非氟系丙烯酸系化合物(a),无论1官能、多官能,都能够使用。特别优选包含在1分子中具有2个以上的丙烯酰基的丙烯酸系化合物。

[0250] 作为这样的丙烯酸系化合物,只要是在1分子中具有2个以上丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的化合物即可,例如优选地列举出包含1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸E0改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(甲基)丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸氢-(2,2,2-三-(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯等2~6官能的(甲基)丙烯酸系化合物、这些(甲基)丙烯酸系化合物的环氧乙烷、环氧丙烷、表氯醇、脂肪酸、烷基改性物、使环氧树脂与丙烯酸加成而得到的环氧丙烯酸酯类、以及在丙烯酸酯共聚物的侧链中引入了(甲基)丙烯酰基的共聚物等。

[0251] 另外,也能够使用氨基甲酸酯丙烯酸酯类、使多异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的产物、使多异氰酸酯和末端二醇的聚酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的产物、使多元醇与过剩的二异氰酸酯反应而得到的多异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的产物等。其中,能够优选地列举出使选自(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯、和季戊四醇三丙烯酸酯中的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与选自六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、赖氨酸二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、1,3-双(异氰酸甲酯基)环己烷、亚甲基双(4-环己基异氰酸酯)、2-甲基-1,3-二异氰酸酯基环己烷、2-甲基-1,5-二异氰酸酯基环己烷和二苯基甲烷二异氰酸酯中的多异氰酸酯反应而成的氨基甲酸酯丙烯酸酯类等。

[0252] 另外,也可以是在1分子中具有2个以上的丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基且不具有尿烷键的多官能丙烯酸系化合物、或者包含该多官能丙烯酸系化合物与脂肪族多异氰酸酯和具有羟基的丙烯酸系化合物反应而得到的在1分子中具有3个以上的丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯类的至少2种丙烯酸系化合物的混合物。

[0253] 在这种情况下,作为在1分子中具有2个以上丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基、不具有尿烷键的多官能丙烯酸系化合物,可列举出三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯、和将它们用环氧乙烷或环氧丙烷改性的化合物。

[0254] 另外,作为使脂肪族多异氰酸酯与具有羟基的丙烯酸系化合物反应而得到的在1分子中具有3个以上的丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的多官能氨基甲酸酯丙烯酸酯类,能够示出:六亚甲基二异氰酸酯、降冰片烷二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯和它们的3聚体、以及使这些2官能、3官能的异氰酸酯类与脂肪族二醇、脂肪族多元醇和在侧链具有羟基的聚丙烯酸酯类反应而得到的2官能以上的多异氰酸酯与三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸双(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)羟基乙基酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯和它们的环氧乙烷、环氧丙烷改性物反应而成的产物;使脂肪族多元醇和在侧链具有羟基的聚丙烯酸酯类和(甲基)丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯、异氰酸1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙酯等具有异氰酸酯基的丙烯酸系化合物反应而成的产物。

[0255] 进而,作为(a)成分,不仅是液态的成分,可包含将微粒状的高分子量体的表面或无机填料微粒的表面用丙烯酰基改性的产物。

[0256] 以上的(a)成分能够单独使用1种,为了提高涂布性、固化后被膜的特性,也能够将对应的多个化合物配合使用。

[0257] 另外,作为(b)成分,通过含有光聚合引发剂,能够制成提高了使用了紫外线作为活性能量线时的固化性的固化性组合物。

[0258] (b)成分的光聚合引发剂只要能够通过紫外线照射而使丙烯酸系化合物固化,则并无特别限定,优选地,例如可列举出苯乙酮、二苯甲酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环己基苯基酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-(甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(邻-苯甲酰基丙基)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]-1-(0-乙酰肟)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮等,可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0259] (b)成分的含量能够根据固化条件和目标的活性能量线固化性组合物产生的固化物的物性适当地确定,例如相对于(a)成分的合计100质量份,优选为成为0.1~15质量份、特别是成为1~10质量份的量。如果添加量比该量少,有时固化性降低,如果比该量多,有可能对固化后的物性的影响增大。

[0260] 在活性能量线固化性组合物中,除此以外,也能够配合硫醇化合物、马来酰亚胺化

合物等丙烯酰基以外的活性能量线反应性化合物、有机溶剂、阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂、和高分子或无机物的填料等。就这些而言,对其结构并无特别限制,能够在不损害本发明的目的的范围使用公知的物质。

[0261] 另外,作为活性能量线固化性组合物,作为将(a)、(b)成分和各种添加物配合完成的活性能量线固化性组合物,可将由各公司以涂料、墨、硬涂剂等的分类已市售的现有的组合物作为活性能量线固化性组合物的一部分或整体使用。即使在这样使用市售品的硬涂剂的情况下,也能够根据目的追加配合有机溶剂、阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂、和填料等。

[0262] 另外,本发明的含氟丙烯酸系化合物由于对于非氟系有机溶剂的相容性优异,因此在含氟活性能量线固化性组合物的制备中不必添加挥发性氟化合物作为相容剂,因此,例如,相对于上述的活性能量线固化性组合物100质量份,即使挥发性氟化合物的含量为1质量份以下(0~1质量份)、特别是0.1质量份以下(0~0.1质量份),也能够制备均匀的含氟活性能量线固化性组合物。

[0263] 如上所述得到的本发明的含氟活性能量线固化性组合物由于含有具有作为拒水拒油性基团的全氟聚醚基和作为活性能量线固化性基团的丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的含氟丙烯酸系化合物,因此给予拒水性、拒油性、滑动性、防污性、指纹擦除性、低折射率特性、耐溶剂性、耐化学品性等优异的固化物,另外,由于该含氟丙烯酸系化合物在分子中不含尿烷键,因此得到耐磨损性也优异的固化物。进而,也适合作为赋予这些功能的配合物的中间体。

[0264] 进而,在本发明中,提供将上述的本发明的含氟活性能量线固化性组合物涂布于基材表面、使其固化的物品(在表面具有固化物层(也称为固化被膜、固化树脂层)的物品)。如上所述,如果使用本发明的含氟活性能量线固化性组合物,可在基材的表面形成具有优异的表面特性的固化被膜(固化树脂层)。特别地,可用于对丙烯酸系硬涂层的表面赋予拒水性、拒油性、防污性。由此,能够对基材(物品)给予指纹、皮脂、汗等人脂、化妆品等产生的污垢变得难以附着并且擦除性也优异的硬涂层表面。因此,本发明的含氟活性能量线固化性组合物能够提供对于人体接触、有可能被人脂、化妆品等污染的基材(物品)的表面的涂装膜或保护膜。

[0265] 就使用本发明的含氟活性能量线固化性组合物形成的固化被膜(固化树脂层)而言,通过在要赋予特性的物品的表面直接涂布并使其固化、或者在各种基材膜(例如聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯、氯乙烯树脂、聚苯乙烯、丙烯酸系树脂、聚碳酸酯、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚砜、芳族聚酰胺、聚酰亚胺等的膜)上涂布本发明的含氟活性能量线固化性组合物,制作固化被膜,将该膜贴于目标的物品的表面,从而能够对各种物品赋予特性。

[0266] 其中,作为本发明的含氟活性能量线固化性组合物的涂布方法,并无特别限制,例如能够采用辊涂、照相凹版涂布、流涂、浸涂、喷涂、旋涂、棒涂、丝网印刷等公知的涂布方法。在涂布后,对涂膜照射活性能量线,使其固化。其中,作为活性能量线,能够使用电子束、紫外线等任意的活性能量线,特别优选紫外线。作为紫外线源,优选汞灯、金属卤化物灯、LED灯。作为紫外线照射量,如果过少,则未固化成分残存,如果过多,则涂膜和基材有可能

劣化,因此优选位于 $10 \sim 10000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 、特别是 $20 \sim 4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的范围中。另外,为了防止氧产生的固化阻碍,在紫外线照射时可将照射气氛用氮、二氧化碳、氩等不含氧分子的非活性气体置换,或者将涂膜表面用具有脱模性的具有紫外线透过性的保护层覆盖,从其上照射紫外线,或者在基材具有紫外线透过性的情况下将涂膜表面用脱模性的保护层覆盖后从基材的涂布面的相反侧照射紫外线。另外,为了有效地进行涂膜的流平或涂膜中的丙烯酸基的聚合,在紫外线照射前和照射中可采用热风干燥炉等任意的手法将涂膜和基材加热。

[0267] 另外,对使用本发明的含氟活性能量线固化性组合物形成的固化被膜(固化树脂层)的厚度并无特别限定,在得到的膜厚过薄的情况下,得不到充分的表面硬度,另外,如果过厚,硬涂膜的机械强度降低,从变得容易产生裂纹的方面出发,通常优选为 $5\text{nm} \sim 100\mu\text{m}$,特别是 $1\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。

[0268] 另外,希望使用本发明的含氟活性能量线固化性组合物形成的固化被膜(固化树脂层)的 25°C 、相对湿度40%下的水接触角为 90° 以上,优选为 95° 以上。应予说明,本发明中,水接触角是使用接触角计Drop Master(协和界面科学(株)制造)、在液滴:2 μl 的条件下测定的值。另外,为了使其成为上述水接触角,优选该含氟活性能量线固化性组合物均匀地混合。

[0269] 作为这样的物品,例如可用作平板型计算机、移动电话-智能电话等便携(通信)信息终端、笔记本PC、数字媒体播放器、钟表型-眼镜型可穿戴计算机、数码相机、数码摄像机、电子书读书器等用人手携带的各种设备的壳体;液晶显示器、等离子体显示器、有机EL显示器、背投型显示器、荧光显示管(VFD)、场致发射投影显示器、CRT、调色剂系显示器等各种平板显示器和TV的画面等显示操作设备表面、汽车的外装、钢琴、家具的光泽表面、大理石等建筑用石材表面、厕所、浴盆、洗手间等水周围的装饰建材、艺术品展示用保护玻璃、陈列窗、陈列柜、相框用封面、手表、汽车窗用玻璃、列车、航空器等的窗玻璃、汽车头灯、尾灯等透明的玻璃制或透明的塑料制(丙烯酸系树脂、聚碳酸酯等)构件、各种反射镜构件等的涂装膜和表面保护膜。

[0270] 特别地,可用作触摸面板显示器等具有用人的手指或手掌进行画面上的操作的显示输入装置的各种设备,例如平板型计算机、笔记本PC、钟表型可穿戴计算机、活动量计、移动电话-智能电话等便携(通信)信息终端、数字媒体播放器、电子书读书器、数字相框、游戏机和游戏机的控制器、数码相机、数码摄像机、汽车用等的导航装置、自动现金存入取出装置、现金自动支付机、自动售货机、数字标牌(电子招牌)、安全系统终端、POS终端、遥控器等各种控制器、车载装置用面板开关等显示输入装置等的表面保护膜。

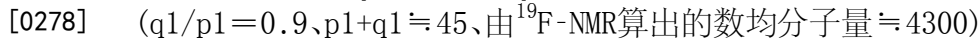
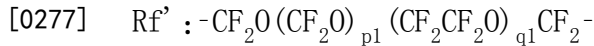
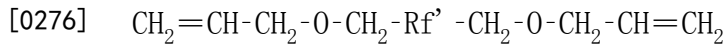
[0271] 进而,采用本发明的含氟活性能量线固化性组合物所形成的固化被膜也可用作光磁盘、光盘等光记录介质;眼镜镜片、相机镜片、投影仪镜片、棱镜、透镜片、防护膜、偏振片、光学滤波器、双凸透镜、菲涅耳透镜、减反射膜、光纤、光耦合器等光学部件·光器件的表面保护被膜或用作这些设备的各种保护部件的表面保护膜。

[0272] 实施例

[0273] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不受下述的实施例限制。

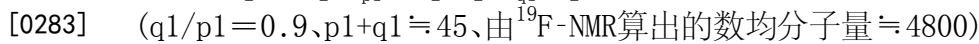
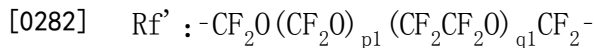
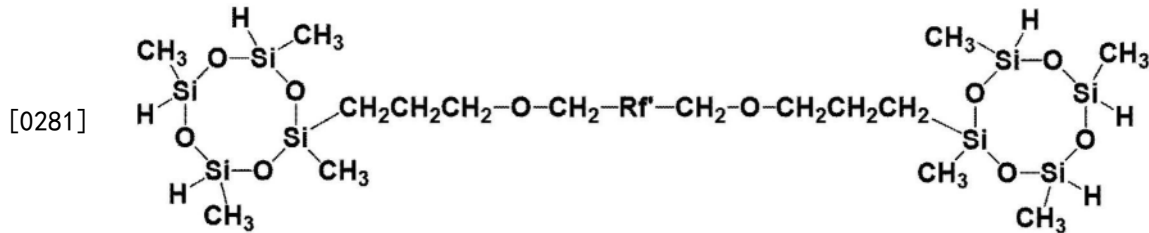
[0274] [合成例1]含氟丙烯酸系化合物(A)的合成

[0275] 在干燥氮气气氛下,在具备回流装置和搅拌装置的2000mL三口烧瓶中投入由下述式



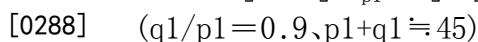
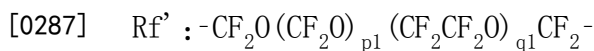
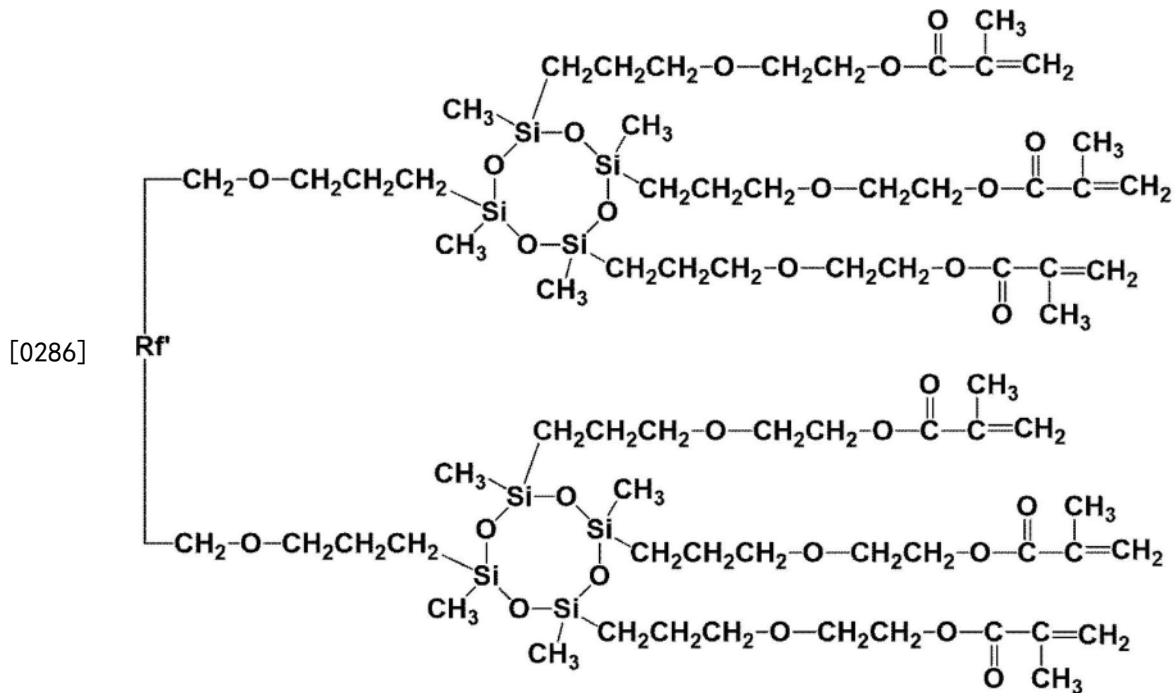
[0279] 表示的全氟聚醚500g (0.12摩尔)、六氟间二甲苯700g、和四甲基环四硅氧烷361g (1.50摩尔),边搅拌边加热到90°C。向其中投入铂/1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液0.442g (以Pt单质计,含有 1.1×10^{-6} 摩尔),在将内温维持在90°C以上的状态下继续搅拌4小时。用 ^1H -NMR确认原料的烯丙基消失后,将溶剂和过剩的四甲基环四硅氧烷减压馏除。然后进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的液态化合物(a) 498g。

[0280] [化42]



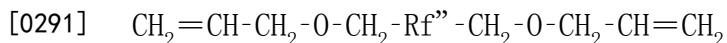
[0284] 在干燥空气气氛下,对于上述得到的化合物(a) 10.0g (Si-H基量 1.3×10^{-2} 摩尔),混合甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯3.2g (1.88×10^{-2} 摩尔)、六氟间二甲苯10.0g、和氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 1.0×10^{-2} g (以Pt单质计,含有 0.3×10^{-7} 摩尔),在80°C下搅拌4小时。用 ^1H -NMR和IR确认Si-H基消失后,将溶剂和过剩的甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯减压馏除,进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的含氟丙烯酸系化合物(A) 10.4g。

[0285] [化43]



[0289] [合成例2]含氟丙烯酸系化合物(B)的合成

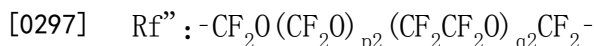
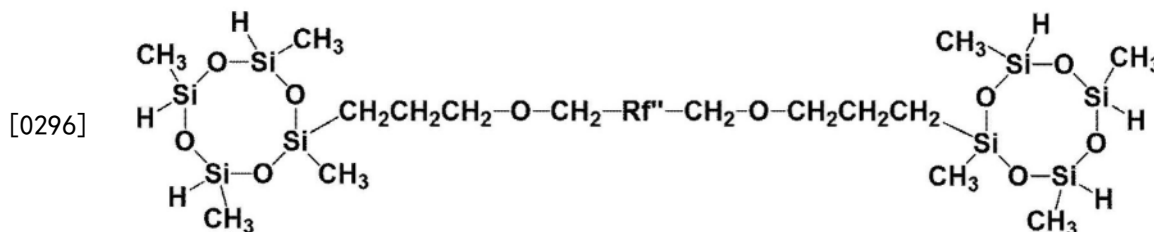
[0290] 在干燥氮气气氛下,在具备回流装置和搅拌装置的1000mL三口烧瓶中投入由下述式



[0293] ($q2/p2=1.3$ 、 $p2+q2=16$ 、由 ^{19}F -NMR算出的数均分子量 ≈ 1800)

[0294] 表示的全氟聚醚188g (0.10摩尔)、六氟间二甲苯188g、和四甲基环四硅氧烷361g (1.50摩尔),边搅拌边加热到90°C。向其中投入铂/1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液0.442g (以Pt单质计,含有 1.1×10^{-6} 摩尔),在将内温维持在90°C以上的状态下继续搅拌4小时。用 ^1H -NMR确认了原料的烯丙基消失后,将溶剂和过剩的四甲基环四硅氧烷减压馏除。然后进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的液态化合物(b) 192g。

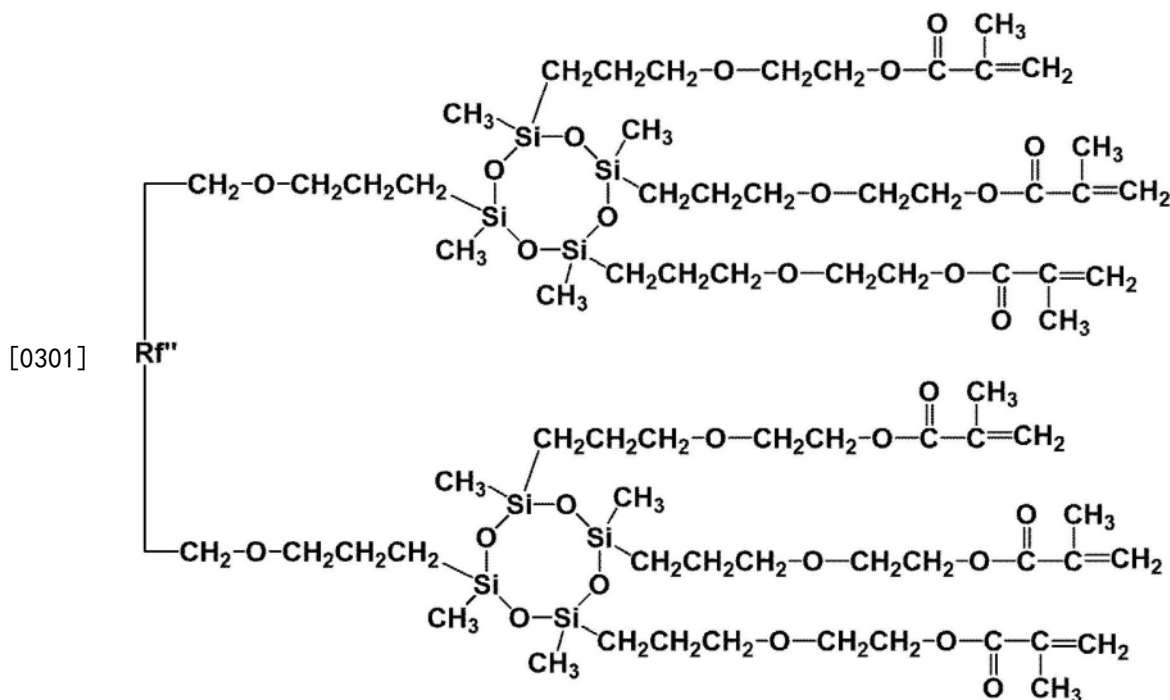
[0295] [化44]



[0298] ($q2/p2=1.3$ 、 $p2+q2=16$ 、由 ^{19}F -NMR算出的数均分子量 ≈ 2300)

[0299] 在干燥空气气氛下,对于上述得到的化合物(b) 10.0g (Si-H基量 2.6×10^{-2} 摩尔),混合甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯5.1g (2.60×10^{-2} 摩尔)、六氟间二甲苯10.0g、和氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 2.0×10^{-2} g (以Pt单质计,含有 0.6×10^{-7} 摩尔),在80°C下搅拌4小时。用 ^1H -NMR和IR确认Si-H基消失后,将溶剂和过剩的甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯减压馏除,进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的含氟丙烯酸系化合物(B) 11.6g。

[0300] [化45]



[0302] $Rf'' : -CF_2O(CF_2O)_{p_2}(CF_2CF_2O)_{q_2}CF_2-$

[0303] $(q_2/p_2=1.3, p_2+q_2=16)$

[0304] [合成例3]含氟丙烯酸系化合物(C)的合成

[0305] 在干燥氮气气氛下,在具备回流装置和搅拌装置的2000mL三口烧瓶中投入由下述式

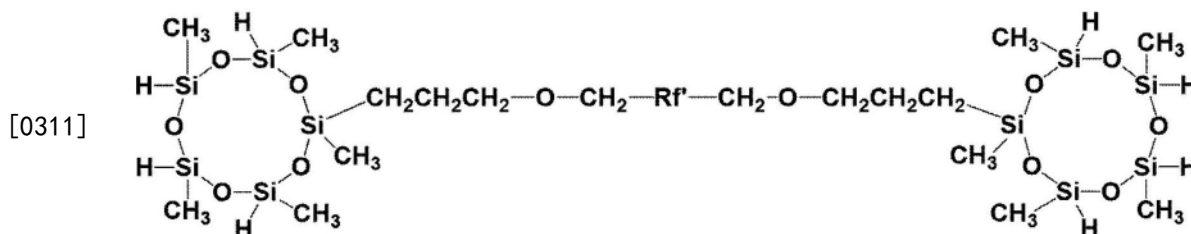
[0306] $CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-Rf'-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$

[0307] $Rf' : -CF_2O(CF_2O)_{p_1}(CF_2CF_2O)_{q_1}CF_2-$

[0308] $(q_1/p_1=0.9, p_1+q_1=45, \text{由}^{19}F\text{-NMR算出的数均分子量} \approx 4300)$

[0309] 表示的全氟聚醚500g (0.12摩尔)、六氟间二甲苯700g、和五甲基环五硅氧烷451g (1.50摩尔),边搅拌边加热到90°C。向其中投入铂/1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液0.442g (以Pt单质计,含有 1.1×10^{-6} 摩尔),在将内温维持在90°C以上的状态下继续搅拌4小时。用 1H -NMR确认了原料的烯丙基消失后,将溶剂和过剩的五甲基环五硅氧烷减压馏除。然后进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的液态化合物(c)511g。

[0310] [化46]

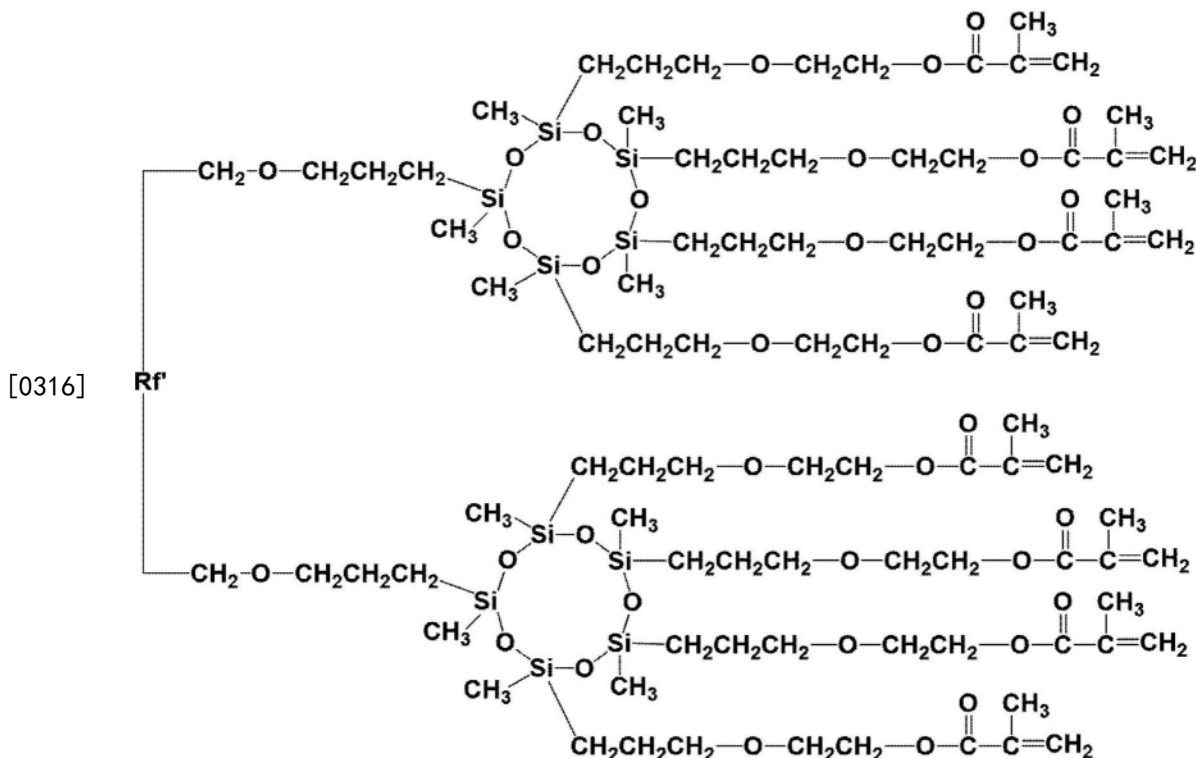


[0312] $Rf' : -CF_2O(CF_2O)_{p_1}(CF_2CF_2O)_{q_1}CF_2-$

[0313] $(q_1/p_1=0.9, p_1+q_1=45, \text{由}^{19}F\text{-NMR算出的数均分子量} \approx 4900)$

[0314] 在干燥空气气氛下,对于上述得到的化合物(c)10.0g (Si-H基量 1.6×10^{-2} 摩尔),混合甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯4.2g (2.44×10^{-2} 摩尔)、六氟间二甲苯10.0g、和氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 1.0×10^{-2} g (以Pt单质计,含有 0.3×10^{-7} 摩尔),在80°C下搅拌4小时。用 1H -NMR和IR确认了Si-H基消失后,将溶剂和过剩的甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯减压馏除,进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的含氟丙烯酸系化合物(C)10.1g。

[0315] [化47]



[0317] Rf' : -CF₂O(CF₂O)_{p1}(CF₂CF₂O)_{q1}CF₂-

[0318] (q₁/p₁=0.9、p₁+q₁≒45)

[0319] [合成例4]含氟丙烯酸系化合物(D)的合成

[0320] 在干燥氮气氛下,在具备回流装置和搅拌装置的1000mL三口烧瓶中投入由下述式

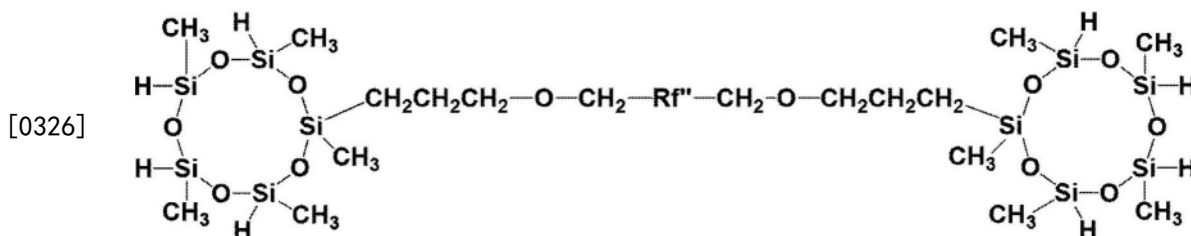
[0321] CH₂=CH-CH₂-O-CH₂-Rf''-CH₂-O-CH₂-CH=CH₂

[0322] Rf'' : -CF₂O(CF₂O)_{p2}(CF₂CF₂O)_{q2}CF₂-

[0323] (q₂/p₂=1.3、p₂+q₂≒16、由¹⁹F-NMR算出的数均分子量≒1800)

[0324] 表示的全氟聚醚188g(0.10摩尔)、六氟间二甲苯188g、和五甲基环五硅氧烷451g(1.50摩尔),边搅拌边加热到90℃。向其中投入铂/1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液0.442g(以Pt单质计,含有1.1×10⁻⁶摩尔),在将内温维持在90℃以上的状态下继续搅拌4小时。用¹H-NMR确认了原料的烯丙基消失后,将溶剂和过剩的五甲基环五硅氧烷减压馏除。然后进行活性炭处理,得到了由下述式表示的无色透明的液态化合物(d)199g。

[0325] [化48]



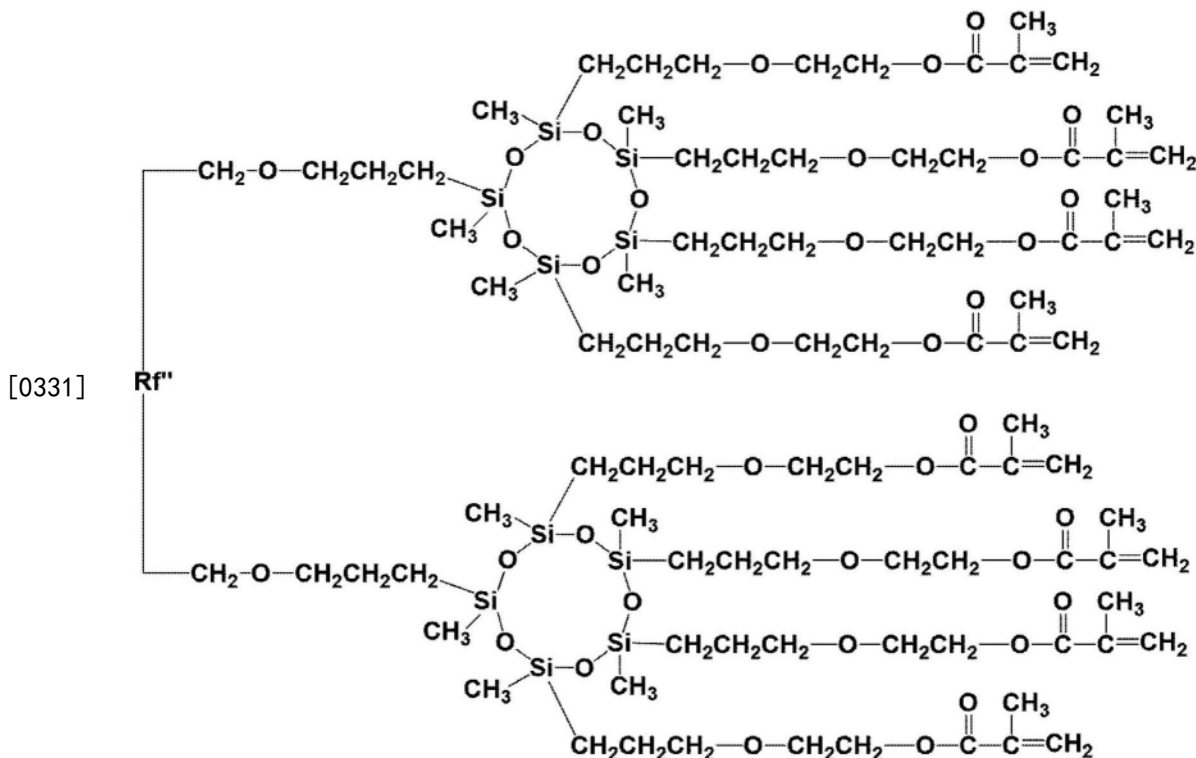
[0327] Rf'' : -CF₂O(CF₂O)_{p2}(CF₂CF₂O)_{q2}CF₂-

[0328] (q₂/p₂=1.3、p₂+q₂≒16、由¹⁹F-NMR算出的数均分子量≒2400)

[0329] 在干燥空气氛下,对于上述得到的化合物(d)10.0g(Si-H基量3.3×10⁻²摩尔),混合甲基丙烯酸烯丙氧基酯8.7g(5.11×10⁻²摩尔)、六氟间二甲苯10.0g、和氯铂酸/乙烯

基硅氧烷络合物的甲苯溶液 2.0×10^{-2} g (以Pt单质计, 含有 0.6×10^{-7} 摩尔), 在 80°C 下搅拌4小时。用 $^1\text{H-NMR}$ 和IR确认了Si-H基消失后, 将溶剂和过剩的甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯减压馏除, 进行活性炭处理, 得到了由下述式表示的无色透明的含氟丙烯酸系化合物(D) 11.6g。

[0330] [化49]



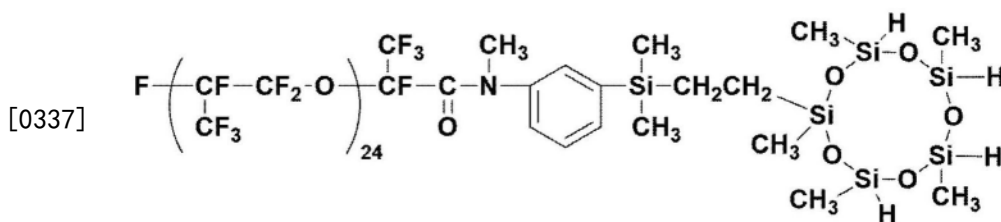
[0332] $\text{Rf}'' : -\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{p2}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q2}\text{CF}_2-$

[0333] $(q2/p2=1.3, p2+q2=16)$

[0334] [合成例5]含氟丙烯酸系化合物(E)的合成

[0335] 在具备回流装置和搅拌装置的100mL四口烧瓶中装入由下述式

[0336] [化50]



[0338] 表示的化合物(e) 10.0g (Si-H基 8.65×10^{-3} 摩尔)、甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯2.2g (1.30×10^{-2} 摩尔)、六氟间二甲苯10.0g, 在氮气氛下加热搅拌到 90°C 。向其中投入氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 2.0×10^{-2} g (以Pt单质计, 含有 0.6×10^{-7} 摩尔), 在 80°C 下搅拌4小时。用 $^1\text{H-NMR}$ 和IR确认了Si-H基消失后, 将溶剂和过剩的甲基丙烯酸烯丙氧基乙酯减压馏除, 进行活性炭处理, 得到了由下述式表示的半透明白色高粘稠液体的含氟丙烯酸系化合物(E) 8.9g。

[0339] [化51]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 1
E-40	100 质量份	100 质量份	100 质量份	100 质量份	100 质量份	100 质量份	100 质量份
IPA	142 质量份	142 质量份	142 质量份	142 质量份	142 质量份	142 质量份	142 质量份
I-184	3 质量份	3 质量份	3 质量份	3 质量份	3 质量份	3 质量份	3 质量份
化合物 (A)	1 质量份						
化合物 (B)		1 质量份					
化合物 (C)			1 质量份				
化合物 (D)				1 质量份			
化合物 (E)					1 质量份		
化合物 (F)						1 质量份	
化合物 (X)							1 质量份

[0352] E-40:4官能丙烯酸酯 (EBECRYL 40、ダイセルサイテック (株) 制造)

[0353] IPA:溶剂 (异丙醇)

[0354] I-184:1-羟基环己基苯基酮 (Irgacure 184、汽巴日本 (株) 制造)

[0355] 涂布和固化膜的制作

[0356] 采用旋涂将制备的各溶液在聚碳酸酯基板上涂布。涂布后,在室温流平10分钟后,使用输送机式金属卤化物UV照射装置 (松下电工 (株) 制造),在氮气氛围中将累计照射量 $1600\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射于涂布面,使组合物固化,得到了厚 $9\mu\text{m}$ 的固化膜。

[0357] 用目视测定上述得到的固化膜的外观 (透明性),同时采用下述所示的方法进行了作为防污性的评价的水接触角测定、油酸接触角测定、和作为耐万能笔性的评价、耐磨损性的评价的磨损试验后水接触角测定。将这些的结果示于表2中。

[0358] 防污性的评价

[0359] [水接触角测定、油酸接触角测定]

[0360] 对于上述制作的固化膜,使用接触角计 Drop Master (协和界面科学 (株) 制造),测定了固化膜的对于水和油酸的接触角 (液滴: $2\mu\text{l}$ 、温度: 25°C 、湿度 (RH): 40%)。

[0361] [耐万能笔性 (万能笔排斥性) 的评价]

[0362] 对于上述制作的固化膜,使用万能笔 (寺西化学工业 (株) 制造 万能墨大型) 描绘直线,将排斥墨的情形记为○,将不排斥的情形记为×。

[0363] 耐磨损性的评价

[0364] [磨损试验后水接触角的评价]

[0365] 对于固化膜表面,使用摩擦测试仪 (新东科学 (株) 制造) 进行磨损试验,测定了试验后的水接触角。评价为以 $N=8$ 进行的平均次数。

[0366] 以下示出试验条件。

[0367] 橡皮: RUBBER STICK (Minoan公司制造)

[0368] 移动距离 (单程): 40mm

[0369] 移动速度: $3200\text{mm}/\text{分钟}$

[0371] 载荷: **300g/6mm²φ**

[0372] 磨损次数: 8000次

[0373] [表2]

[0374]

	外观	水接触角 (°)	油酸接触角 (°)	万能笔排斥性	磨损试验后水接触角 (°)
实施例 1	无色透明	112	73	○	105
实施例 2	无色透明	110	72	○	103
实施例 3	无色透明	111	71	○	100
实施例 4	无色透明	109	71	○	102
实施例 5	无色透明	111	72	○	100
实施例 6	无色透明	110	71	○	101
比较例 1	无色透明	112	73	○	79

[0375] 使用在分子结构中不含尿烷键的含氟丙烯酸系化合物(化合物(A)~(F))作为拒水·拒油性和防污性赋予剂制作的实施例1~6显示优异的防污性,并且确认了高耐磨损性。另一方面,使用在分子结构中含有尿烷键的含氟丙烯酸系化合物作为拒水·拒油性和防污性赋予剂制作的比较例1虽然显示优异的防污性,但通过磨损试验,水接触角大幅地降低,显示出低耐磨损性。