(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0121289
(43) 공개일자 2024년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 290/06 (2006.01) *C08F 220/20* (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01) *C08F 222/10* (2006.01)
C08G 65/333 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 290/062 (2013.01)
C08F 220/20 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7022855
(22) 출원일자(국제) 2022년12월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년07월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/044497
(87) 국제공개번호 WO 2023/112714
국제공개일자 2023년06월22일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-202528 2021년12월14일 일본(JP)

(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
모리 세이야
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내
사카노 야스노리
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에츠 가가쿠 고교 가부시키가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내
코시카와 히데노리
일본 3790125 군마켄 안나카시 나카노야 402-1 신에츠 가가쿠 고교 가부시키가이샤 겐큐가이하츠부 요코노다이라 분시츠 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **함불소 활성 에너지선 경화성 조성물, 경화물 및 물품**

(57) 요 약

(A) 하기 식의 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물,

V^1-Rf^1-Z-Y$(X)_b$

(Rf^1은 2가의 퍼플루오로폴리에테르기. Z는 2가의 유기 기. Y는 (b+1)가의 유기 기. X는 (α치환) 아크릴기 함유 1가의 유기 기. V^1은 H, F 또는 -Z-Y$(X)_b$. b는 1~10.)

(B) 23℃의 점도가 5,000mPa·s 이하이며, 1 분자 중에 (α치환) 아크릴기를 갖는 아크릴 화합물,

(C) 광중합개시제를 특정량 함유하고, 23℃의 점도가 10~100,000mPa·s, 온도 25℃, 파장 589nm에서의 굴절률이 1.390 이하인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물이 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하며, 또한 핸들링성이 우수한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물이 될 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/24 (2013.01)
C08F 222/102 (2022.08)
C08G 65/333 (2013.01)
C08G 2650/48 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 100질량부,

V^1-Rf^1-Z-Y(X)$_b$ (1)

(식 중, Rf^1은 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Z는 2가의 유기 기이며, 도중 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. Y는 탄소수 1~20의 (b+1)가의 유기 기이다. X는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. V^1은 수소 원자, 불소 원자, 또는 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기이다. b는 1~10의 정수이다.)

(B) 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이며, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물(단, (A) 성분을 제외함) 0.1~300질량부, 및

(C) 광중합개시제 0.01~20질량부

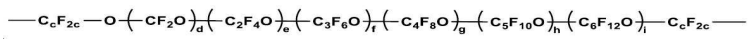
를 필수성분으로서 함유하고, 23℃에서의 점도가 10~100,000mPa·s의 범위이며, 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.390 이하인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 아크릴기와 반응하는 기를 갖지 않는 휘발성 유기 화합물이 배합되어 있지 않은 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 일반식 (1)에서, Rf^1이 하기 식



(식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

(A) 성분이 하기 일반식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

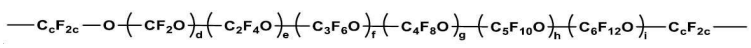
V^2-Rf^2-C(=O)-NR^1_a[$Y^2(X^2)_{b'}$]$_{2-a}$ (2)

(식 중, Rf^2는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Y^2는 독립적으로 탄소수 1~20의 (b'+1)가의 유기 기이다. X^2는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 1가의 탄화수소기이다. V^2는 수소 원자, 불소 원자, 또는 -C(=O)-NR^1_a[$Y^2(X^2)_{b'}$]$_{2-a}$로 표시되는 1가의 기이다. a는 0 또는 1이다. b'은 1

~10의 정수이다.)

청구항 5

제4항에 있어서, 일반식 (2)에서, Rf^2가 하기 식



(식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

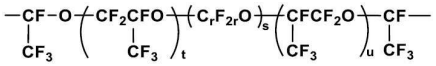
으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

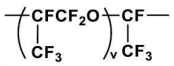
청구항 6

제4항 또는 제5항에 있어서, 일반식 (2)에서, Rf^2가 하기 구조식

$-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_q-CF_2CF_2-$

(식 중, q는 4~200의 정수이다.)





(식 중, r은 1~6의 정수이며, $C_rF_{2r}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, s는 0~6의 정수, t, u는 각각 1~200의 정수, t+u는 2~200의 정수, s+t+u는 4~200의 정수이다. v는 5~200의 정수이다.)

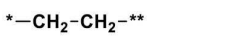
으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기로부터 선택되는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

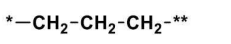
청구항 7

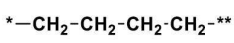
제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식 (2)에서, R^1이 수소 원자이며, a가 1인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

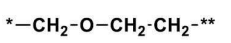
청구항 8

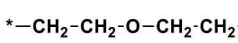
제4항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식 (2)에서, Y^2가 하기의 어느 하나로 표시되는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

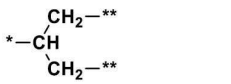


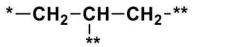


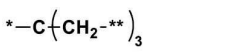


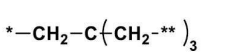


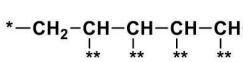








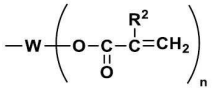




(식 중, *는 N과 결합하는 결합손이며, **는 X^2와 결합하는 결합손이다.)

청구항 9

제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식 (2)에서, X^2가 하기 구조식

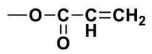


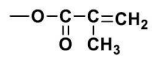
(식 중, R^2는 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, W는 단결합, 또는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 되는 2가 또는 3가의 탄화수소기이며, n은 1 또는 2이다.)

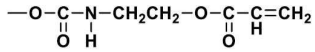
으로 표시되는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

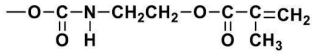
청구항 10

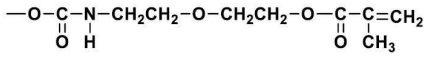
제4항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 일반식 (2)에서, X^2가 하기의 어느 하나로 표시되는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

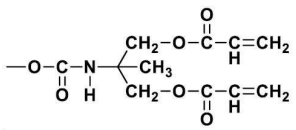






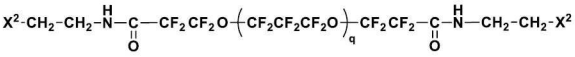


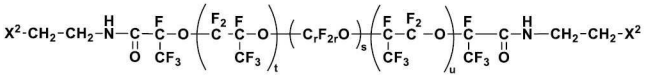


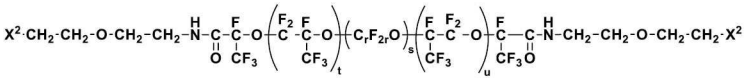


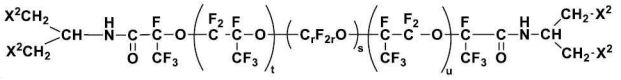
청구항 11

제4항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, (A) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.









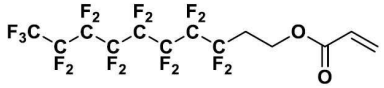
(식 중, X^2는 상기와 같다. q는 4~200의 정수, r은 1~6의 정수이며, $C_rF_{2r}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, s는 0~6의 정수, t, u는 각각 1~200의 정수, t+u는 2~200의 정수, s+t+u는 4~200의 정수이다.)

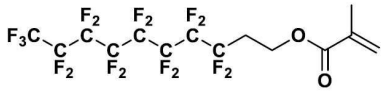
청구항 12

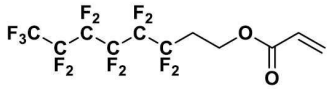
제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이 플루오로알킬기를 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

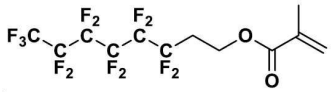
청구항 13

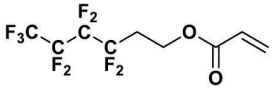
제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 아크릴 화합물인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

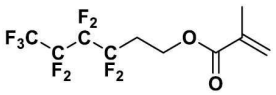


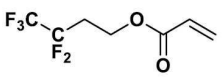


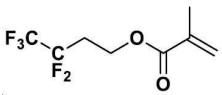


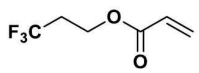


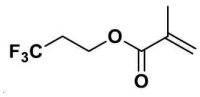


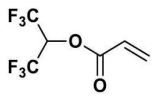


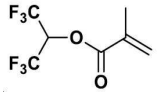


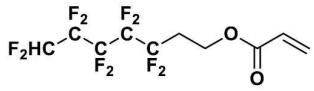


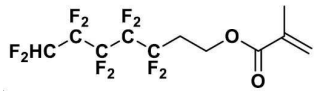


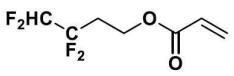


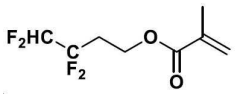


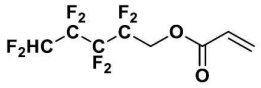


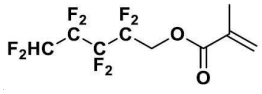










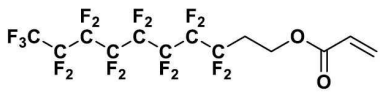


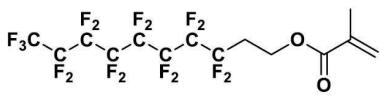
청구항 14

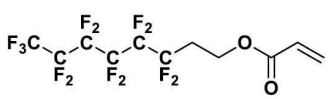
제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 1개 이상 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

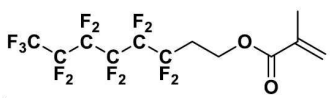
청구항 15

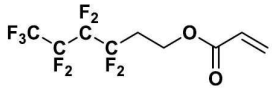
제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, (B) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 아크릴 화합물인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

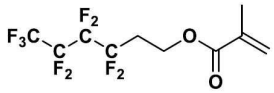


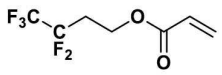


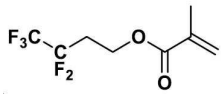


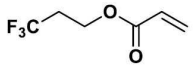


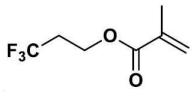












청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, (C) 성분의 광중합개시제가 구조 중에 불소 원자를 함유하지 않는 것인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 반사방지제용 또는 광파이버의 코팅제용인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

청구항 19

제18항에 있어서, 온도 25℃, 파장 589㎚의 조건에서의 굴절률이 1.400 이하인 경화물.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 95℃, 100% RH 조건에서 12시간 가열한 후의 경도의 변화값이 초기값±10포인트 이내인 경화물.

청구항 21

제18항 내지 제20항 중 어느 한 항에 기재된 경화물이 구성의 전체 또는 적어도 그 구성의 일부인 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 22

제21항에 있어서, 광학 부품인 물품.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서, 렌즈, 반사방지막 및 광파이버 중 어느 하나인 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하며, 또한 핸들링성이 우수한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물, 이 조성물의 경화물, 및 이 경화물을 갖는 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 자외선 등의 광 조사에 의해 경화 가능한 불소 화합물로서는 측쇄에 퍼플루오로알킬기를 갖는 중합성 모노머, 예를 들면, 아크릴산 함불소 알킬에스테르나 메타크릴산 함불소 알킬에스테르를 포함하는 중합체가 널리 알려져 있다. 이들 함불소 아크릴계 화합물은 자외선 조사에 의한 우수한 경화 특성과 고투명성, 저굴절률을 이용한 광학계 재료로의 이용이 널리 시도되었다. 예를 들면, 일본 특개 평 6-136062호 공보(특허문헌 1)에는, 측쇄에 함불소 아크릴계 화합물의 반사방지막 용도로의 응용이, 또 일본 특개 평 5-32749호 공보(특허문헌 2)에는, 광파이버의 코팅재로서의 용도가 개시되어 있다.

[0003] 한편, 이들 함불소 아크릴계 화합물은, 굴절률을 더욱 저하시키는 등의 목적을 위해 불소 함유율을 증가시키면, 비불소화 유기 화합물에 대한 용해성이 저하되어, 일반적인 광중합개시제에도 용해되지 않게 되기 때문에 투명한 경화물이 얻어지지 않거나, 또는 결정성이 증가하여 투명성이 상실되는 등의 문제점이 있어, 일정값 이하의 굴절률을 갖는 투명한 경화물을 얻는 것은 곤란했다.

[0004] 그러한 상황하에, 본 발명자들은 함불소 아크릴계 화합물의 개발을 진행했으며, 예를 들면, 일본 특개 2006-233172호 공보(특허문헌 3)에 개시하는 바와 같은 자외선 경화가 가능하며, 낮은 굴절률을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능한 함불소경화성 조성물을 제안했다.

[0005] 이들 조성물은 낮은 굴절률을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하지만, 한편으로, 이 경화물은 수증기에의 노출에 의해 역학 특성이 현저하게 저하되어 버린다고 하는 문제가 있었다. 또, 이들 조성물에는 퍼플루오로폴리에테르기에 의해 변성된 광중합개시제를 별도로 합성하지 않으면 안 된다고 하는 문제도 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 특개 평 6-136062호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 평 5-32749호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특개 2006-233172호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 행해진 것으로, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하며, 또한 핸들링성이 우수한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물, 이 조성물의 경화물, 및 이 경화물을 갖는 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자들은, 상기 목적을 달성하기 위해 더한층의 검토를 거듭한 결과,

[0009] (A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 100질량부,

[0010] V^1-Rf^1-Z-Y$(X)_b$ (1)

[0011] (식 중, Rf^1은 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Z는 2가의 유기 기이며, 도중 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. Y는 탄소수 1~20의 (b+1)가의 유기 기이다. X는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. V^1은 수소 원자, 불소 원자, 또는 -Z-Y$(X)_b$로 표시되는 1가의 기이다. b는 1~10의 정수이다.)

[0012] (B) 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이며, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물(단, (A) 성분을 제외함) 0.1~300질량부, 및

[0013] (C) 광중합개시제 0.01~20질량부

[0014] 를 필수성분으로서 함유하고, 23℃에서의 점도가 10~100,000mPa·s의 범위이고, 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.390 이하인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물이 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하며, 또한 핸들링성이 우수한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물이 될 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 이루게 되었다.

[0015] 따라서, 본 발명은 하기의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물, 이 조성물의 경화물, 및 이 경화물을 갖는 물품을 제공한다.

[0016] [1]

[0017] (A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 100질량부,

[0018] V^1-Rf^1-Z-Y$(X)_b$ (1)

[0019] (식 중, Rf^1은 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Z는 2가의 유기 기이며, 도중 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. Y는 탄소수 1~20의 (b+1)가의 유기 기이다. X는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. V^1은 수소 원자, 불소 원자, 또는 -Z-Y$(X)_b$로 표시되는 1가의 기이다. b는 1~10의 정수이다.)

[0020] (B) 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이며, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물(단, (A) 성분을 제외함) 0.1~300질량부, 및

[0021] (C) 광중합개시제 0.01~20질량부

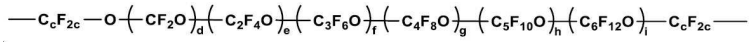
[0022] 를 필수성분으로서 함유하고, 23℃에서의 점도가 10~100,000mPa·s의 범위이며, 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.390 이하인 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0023] [2]

[0024] 아크릴기와 반응하는 기를 갖지 않는 휘발성 유기 화합물이 배합되어 있지 않은 것인 [1]에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0025] [3]

[0026] 일반식 (1)에서, Rf^1이 하기 식

[0027] 

[0028] (식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0029] 으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 [1] 또는 [2]에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0030] [4]

[0031] (A) 성분이 하기 일반식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

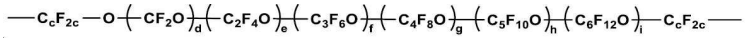
[0032] V^2-Rf^2-C(=O)-NR^1_a[$Y^2(X^2)_{b'}$]$_{2-a}$ (2)

[0033] (식 중, Rf^2는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Y^2는 독립적으로 탄소수 1~20의 (b'+1)가의 유기 기이다. X^2는 독립적으

로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 1가의 탄화수소기이다. V^2는 수소 원자, 불소 원자, 또는 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기이다. a는 0 또는 1이다. b'은 1~10의 정수이다.)

[0034] [5]

[0035] 일반식 (2)에서, Rf^2가 하기 식

[0036] 

[0037] (식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

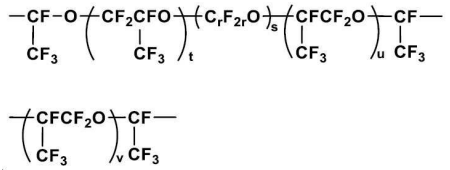
[0038] 으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 [4]에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0039] [6]

[0040] 일반식 (2)에서, Rf^2가 하기 구조식

[0041] $-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_q-CF_2CF_2-$

[0042] (식 중, q는 4~200의 정수이다.)

[0043] 

[0044] (식 중, r은 1~6의 정수이며, $C_rF_{2r}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, s는 0~6의 정수, t, u는 각각 1~200의 정수, t+u는 2~200의 정수, s+t+u는 4~200의 정수이다. v는 5~200의 정수이다.)

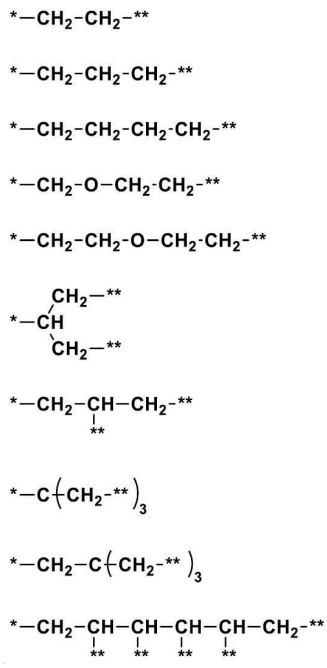
[0045] 으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기로부터 선택되는 것인 [4] 또는 [5]에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0046] [7]

[0047] 일반식 (2)에서, R^1이 수소 원자이며, a가 1인 [4]~[6] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0048] [8]

[0049] 일반식 (2)에서, Y^2가 하기의 어느 하나로 표시되는 것인 [4]~[7] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

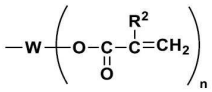


[0050]

[0051] (식 중, *는 N과 결합하는 결합손이며, **는 X^2와 결합하는 결합손이다.)

[0052] [9]

[0053] 일반식 (2)에서, X^2가 하기 구조식



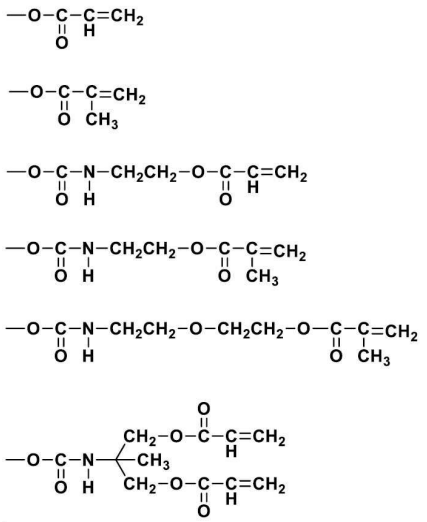
[0054]

[0055] (식 중, R^2는 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, W는 단결합, 또는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 되는 2가 또는 3가의 탄화수소기이며, n은 1 또는 2이다.)

[0056] 으로 표시되는 것인 [4]~[8] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0057] [10]

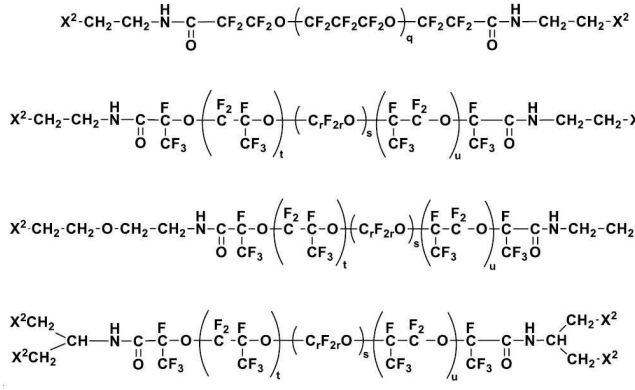
[0058] 일반식 (2)에서, X^2가 하기의 어느 하나로 표시되는 것인 [4]~[9] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.



[0059]

[0060] [11]

[0061] (A) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물인 [4]~[10] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0062] 

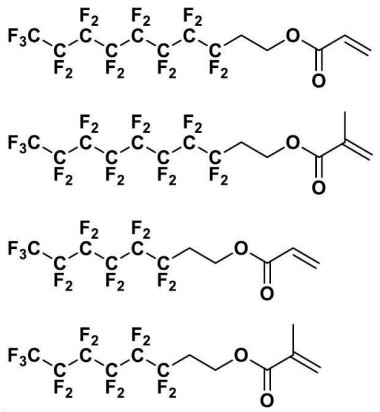
[0063] (식 중, X^2는 상기와 같다. q는 4~200의 정수, r은 1~6의 정수이며, $C_rF_{2r}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, s는 0~6의 정수, t, u는 각각 1~200의 정수, t+u는 2~200의 정수, s+t+u는 4~200의 정수이다.)

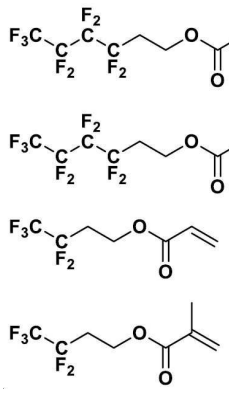
[0064] [12]

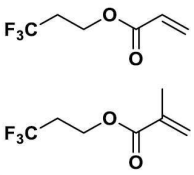
[0065] (B) 성분이 플루오로알킬기를 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것인 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

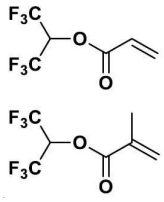
[0066] [13]

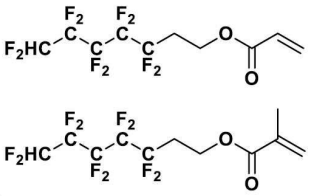
[0067] (B) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 아크릴 화합물인 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

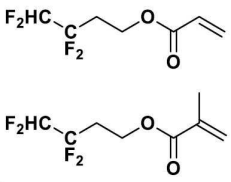
[0068] 

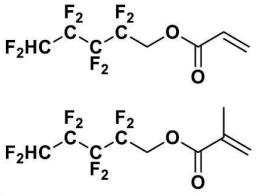
[0069] 

[0070] 

[0071] 

[0072] 

[0073] 

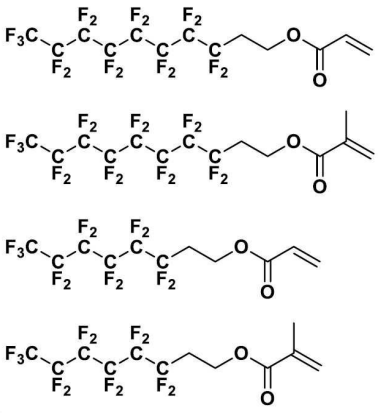
[0074] 

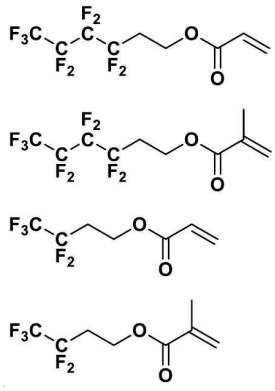
[0075] [14]

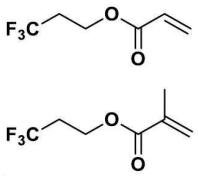
[0076] (B) 성분이 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 1개 이상 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것인 [1]~[13] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0077] [15]

[0078] (B) 성분이 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 아크릴 화합물인 [1]~[14] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0079] 

[0080] 

[0081] 

[0082] [16]

[0083] (C) 성분의 광중합개시제가 구조 중에 불소 원자를 함유하지 않는 것인 [1]~[15] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0084] [17]

[0085] 반사방지제용 또는 광파이버의 코팅제용인 [1]~[16] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물.

[0086] [18]

[0087] [1]~[17] 중 어느 하나에 기재된 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물.

[0088] [19]

[0089] 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.400 이하인 [18]에 기재된 경화물.

[0090] [20]

[0091] 95℃, 100% RH 조건에서 12시간 가열한 후의 경도의 변화값이 초기값±10 포인트 이내인 [18] 또는 [19]에 기재된 경화물.

[0092] [21]

[0093] [18]~[20] 중 어느 하나에 기재된 경화물이 구성의 전체 또는 적어도 그 구성의 일부인 것을 특징으로 하는 물품.

[0094] [22]

[0095] 광학 부품인 [21]에 기재된 물품.

[0096] [23]

[0097] 렌즈, 반사방지막 및 광파이버 중 어느 하나인 [21] 또는 [22]에 기재된 물품.

발명의 효과

[0098] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하며, 또한 핸들링성이 우수하다. 따라서, 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 반사방지제, 광파이버의 코팅제, 렌즈 등 여러 광학 부품 재료로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0099] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0100] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은

[0101] (A) 하기 일반식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 100질량부,

[0102] V^1-Rf^1-Z-Y(X)$_b$ (1)

[0103] (식 중, Rf^1은 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이다. Z는 2가의 유기 기이며, 도중 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. Y는 탄소수 1~20의 (b+1)가의 유기 기이다. X는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다. V^1은 수소 원자, 불소 원자, 또는 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기이다. b는 1~10의 정수이다.)

[0104] (B) 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이며, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물(단, (A) 성분을 제외함) 0.1~300질량부, 및

[0105] (C) 광중합개시제 0.01~20질량부

[0106] 를 필수성분으로서 함유하고, 23℃에서의 점도가 10~100,000mPa·s의 범위이며, 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.390 이하인 것을 특징으로 한다.

[0107] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 (A) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물이 저굴절률성과 내수증기성을 갖는 기로서의 퍼플루오로폴리에테르기와, 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 가지므로, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성할 수 있는 것이다.

[0108] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물에서의 제1 필수성분인 (A) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물은 하기 일반식 (1)로 표시된다.

[0109] V^1-Rf^1-Z-Y(X)$_b$ (1)

[0110] 또한, 본 발명에 있어서 「아크릴 화합물」이란 아크릴기, α치환 아크릴기를 갖는 화합물의 총칭이며, 각종 중합체의 측쇄나 말단에 임의의 방법으로 2개 이상의 아크릴기, α치환 아크릴기를 도입한 화합물도 포함한다. 또 본 발명에 있어서 「(메타)아크릴레이트」란 아크릴레이트와 메타크릴레이트의 한쪽 또는 양쪽을 나타내고, 「(메타)아크릴기」란 아크릴기와 메타크릴기의 한쪽 또는 양쪽을 나타내고, 「(메타)아크릴산」이란 아크릴산과 메타크릴산의 한쪽 또는 양쪽을 나타낸다.

[0111] 상기 식 (1)에서, Rf^1은 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이며, Rf^1은 탄소수 1~6, 특히 이하의 탄소수 1~3의 퍼플루오로옥시알킬렌 구조를 주된 반복단위로서 갖는 것이 적합하다.

[0112] $-CF_2O-$

[0113] $-CF_2CF_2O-$

[0114] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0115] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0116] 이들 구조는 어느 하나의 단독 중합체, 혹은 복수의 구조로 이루어지는 랜덤, 블록 중합체이어도 된다.

[0117] 이러한 구조를 갖는 Rf^1의 예로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0118] $$-C_cF_{2c}-O-\left(CF_2O\right)_d\left(C_2F_4O\right)_e\left(C_3F_6O\right)_f\left(C_4F_8O\right)_g\left(C_5F_{10}O\right)_h\left(C_6F_{12}O\right)_i-C_cF_{2c}-$$

[0119] (식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

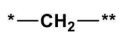
[0120] 상기 식에서, c는 단위마다 각각 독립하여 2~6, 바람직하게는 2~4의 정수이다. c가 1인 경우는 내수증기성이 저하되어 버리기 때문에, c는 단위마다 각각 독립하여 2~6의 정수인 것이 바람직하다.

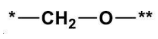
[0121] 또, d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수, 바람직하게는 d는 0~100의 정수, e는 5~100의 정수, f는 5~100의 정수, g는 0~100의 정수, h는 0~100의 정수, i는 0~100의 정수이고, d+e+f+g+h+i=4~200이고, 바람직하게는 10~150이며, 보다 바람직하게는 30~150이다.

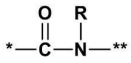
[0122] 상기 식에서, 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.

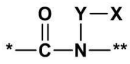
[0123] Rf^1은 해당하는 구조 부분의 수평균 분자량이 500~40,000, 바람직하게는 2,000~25,000의 범위에 포함되어 있으면 되고, 그 분자량 분포(또는 중합도 분포)에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 수평균 분자량이 500 미만에서는 불소 원자 함유율의 저하에 의해 굴절률이 높아져 버리고, 40,000을 초과하면 점도 증가에 의한 핸들링성의 저하와, 불소 원자 함유율의 증가에 의한 중합개시제와의 상용성 저하를 무시할 수 없는 정도가 된다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량(또는 중합도 혹은 반복단위의 수)은 불소계 용제를 전개 용매로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)으로서 구해도 되고, ^{1}H-NMR 분석 및 ^{19}F-NMR 분석에 기초하는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물의 말단 구조와 주쇄 구조와의 특성 피크 강도 비율로부터 산출되는 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)이어도 된다.

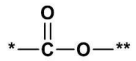
[0124] 상기 식 (1)에서, Z는 2가의 유기 기이며, 도중 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. Z로서는, 예를 들면, 하기에 나타내는 구조를 들 수 있다.

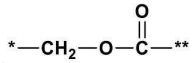


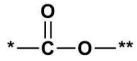
[0125] 

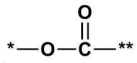


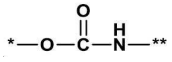
[0126] 

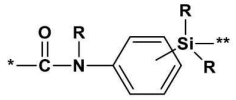


[0127] 



[0128] 

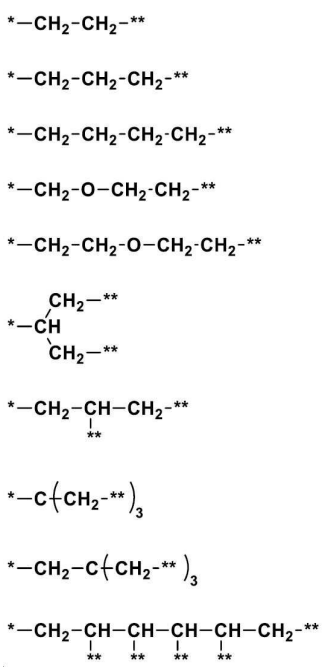
[0129] 

[0130] 

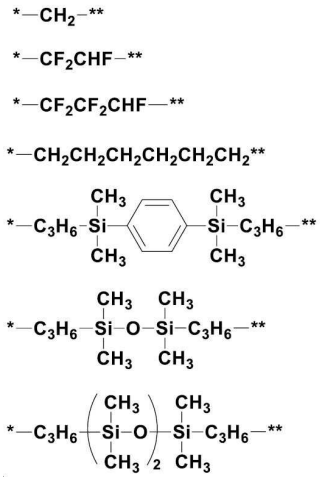
[0131] (식 중, R은 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 1가의 탄화수소기이다. Y, X는 후술하는 Y, X와 같다. 식 중, *는 Rf^1과 결합하는 결합손이며, **는 Y와 결합하는 결합손이다.)

[0132] 상기 식 (1)에서, Y는 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~8의 (b+1)가의 유기 기이다. Y로서는, 예를 들면, 이하

의 것을 들 수 있다.



[0133]

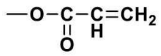


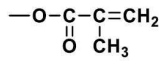
[0134]

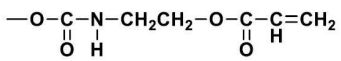
[0135] (식 중, *는 Z와 결합하는 결합손이며, **는 X와 결합하는 결합손이다.)

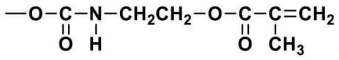
[0136] 상기 식 (1)에서, X는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다.

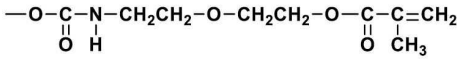
[0137] X로서는 하기 식으로 표시되는 구조가 바람직하다.

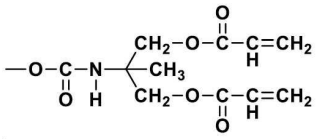


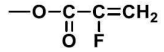


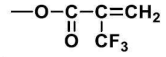


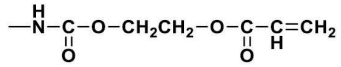


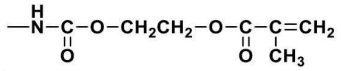


[0138] 

[0139] 



[0140] 



[0141] 상기 식 (1)에서, V^1은 수소 원자, 불소 원자, 또는 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기이며, 바람직하게는 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기이다.

[0142] V^1이 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기인 경우, 1 분자 중에 평균하여 적어도 2개 이상의 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유하기 때문에, 이 조성물은 망목 형상의 네트워크를 형성하여, 역학 특성이 우수한 경화물이 얻어진다. 또한, V^1이 -Z-Y(X)$_b$로 표시되는 1가의 기인 경우, 식 (1) 중에 존재하는 복수의 Z, Y, X, b는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0143] 상기 식 (1)에서, b는 1~10의 정수이며, 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0144] (A) 성분의 식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물로서는 하기 일반식 (2)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0145] V^2-Rf^2-C(=O)-NR^1_a[$Y^2(X^2)_{b'}$]$_{2-a}$ (2)

[0146] (A) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물이 일반식 (2)로 표시되는 것인 경우, Rf^2의 말단의 적어도 한쪽은 아미드 구조와 결합하고 있다. 일반적으로, Rf^2의 말단 부분은 불소 원자의 전자흡인성에 의해 반응성이 높고, 가수분해를 일으키기 쉽다. 한편으로, 본 발명의 조성물로 이루어지는 경화물을 수증기에 노출한 경우는 아미드 결합의 높은 결합에너지에 의해 가수분해가 생기기 어렵고, 결과적으로 내수증기성이 특히 우수하기 때문에 바람직하다.

[0147] 또한 (A) 성분의 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물이 아미드 결합을 갖는 경우, 아미드 구조가 수소결합 억셉터로서 작용함으로써, 광중합개시제 중의 수소 원자와의 상호작용에 의해 광중합개시제와의 상용성이 향

상되고, 결과적으로 투명한 조성물을 형성할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0148] 상기 식 (2)에서, Rf^2는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기이며, Rf^1은 탄소수 1~6, 특히 이하의 탄소수 1~3의 퍼플루오로옥시알킬렌 구조를 주된 반복단위로서 갖는 것이 적합하다.

[0149] $-CF_2O-$

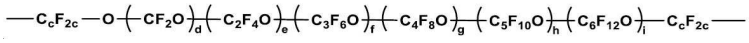
[0150] $-CF_2CF_2O-$

[0151] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0152] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0153] 이들 구조는 어느 하나의 단독 중합체, 혹은 복수의 구조로 이루어지는 랜덤, 블록 중합체이어도 된다.

[0154] 이러한 구조를 갖는 Rf^2의 예로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0155] 

[0156] (식 중, c는 단위마다 독립적으로 2~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i=4~200이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0157] 상기 식에서, c는 단위마다 각각 독립하여 2~6, 바람직하게는 2~4의 정수이다. c가 1인 경우는 내수증기성이 저하되어 버리기 때문에, c는 단위마다 각각 독립하여 2~6의 정수인 것이 바람직하다.

[0158] 또, d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수, 바람직하게는 d는 0~100의 정수, e는 5~100의 정수, f는 5~100의 정수, g는 0~100의 정수, h는 0~100의 정수, i는 0~100의 정수이고, d+e+f+g+h+i=4~200이고, 바람직하게는 10~150이며, 보다 바람직하게는 30~150이다.

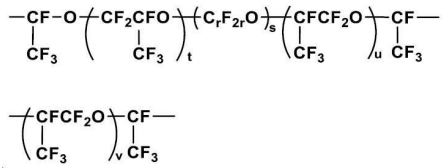
[0159] 상기 식에서, 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.

[0160] Rf^2는 해당하는 구조 부분의 수평균 분자량이 500~40,000, 바람직하게는 2,000~25,000의 범위에 포함되어 있으면 되고, 그 분자량 분포(또는 중합도 분포)에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 수평균 분자량이 500 미만에서는 불소 원자 함유율의 저하에 의해 굴절률이 높아져 버리고, 40,000을 초과하면 점도 증가에 의한 핸들링성의 저하와, 불소 원자 함유율의 증가에 의한 중합개시제와의 상용성 저하를 무시할 수 없을 정도가 된다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량(또는 중합도 혹은 반복단위의 수)은 불소계 용제를 전개 용매로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)으로서 구해도 되고, ^{1}H-NMR 분석 및 ^{19}F-NMR 분석에 기초하는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물의 말단 구조와 주쇄 구조와의 특성 피크 강도 비율로부터 산출되는 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)이어도 된다.

[0161] 이러한 구조를 갖는 Rf^2의 적합한 예로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0162] $-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_q-CF_2CF_2-$

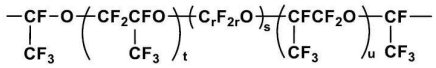
[0163] (식 중, q는 4~200, 바람직하게는 10~150의 정수이다.)

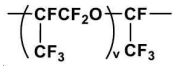
[0164] 

[0165] (식 중, r은 1~6의 정수, 바람직하게는 2~4의 정수이고, $C_rF_{2r}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, s는 0~6의 정수, 바람직하게는 1~4의 정수이고, t는 1~100의 정수, 바람직하게는 5~80의 정수이고, u는 1~100의 정

수, 바람직하게는 5~80의 정수이며, t+u는 2~200의 정수, 바람직하게는 10~150의 정수, s+t+u는 4~200의 정수, 바람직하게는 10~150의 정수이다. v는 5~200의 정수, 바람직하게는 10~150의 정수이다.)

[0166] Rf^2의 가장 적합한 예는 이하의 구조이다. 일반적으로, Rf^2의 말단 부분은 불소 원자의 전자흡인성에 의해 반응성이 높고, 가수분해를 일으키기 쉽지만, Rf^2가 이하의 구조인 경우, Rf^2의 말단 부분이 C_2F_4기, 보다 바람직하게는 $CF(CF_3)$기에 의해 차폐되어 있기 때문에, 가수분해가 생기기 어렵고, 결과적으로 내수증기성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다.

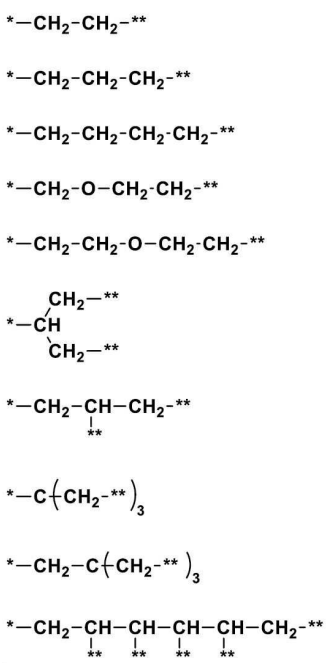


[0167] 

[0168] (식 중, r, s, t, u, v는 상기와 같다.)

[0169] 상기 식 (2)에서, R^1은 수소 원자 또는 탄소수 1~8, 바람직하게는 1~6의 1가의 탄화수소기이다. 1가의 탄화수소기로서, 구체적으로는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 네오펜틸기, 헥실기, 옥틸기 등의 알킬기, 시클로헥실기 등의 시클로알킬기, 비닐기, 알릴기, 프로페닐기 등의 알케닐기, 페닐기, 톨릴기, 크실릴기 등의 아릴기, 벤질기, 페닐에틸기 등의 아랄킬기 등을 들 수 있다. R^1로서 바람직하게는 수소 원자, 메틸기, 에틸기이며, 특히 바람직하게는 수소 원자이다.

[0170] 상기 식 (2)에서, Y^2는 독립적으로 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~8의 (b'+1)가의 유기 기이며, 바람직하게는 에테르 결합을 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~8의 (b'+1)가의 탄화수소기이다. Y^2의 특히 바람직한 구조로서는 이하의 것을 들 수 있다.

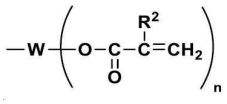


[0171]

[0172] (식 중, *는 N과 결합하는 결합손이며, **는 X^2와 결합하는 결합손이다.)

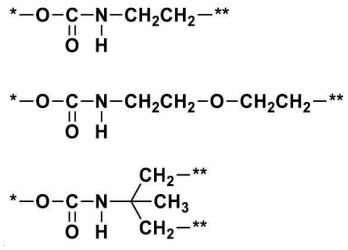
[0173] 상기 식 (2)에서, X^2는 독립적으로 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 함유하는 1가의 유기 기이며, 또한 1 분자 중에 평균하여 적어도 1개의 상기 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유한다.

[0174] X^2로서는 하기 식으로 표시되는 구조가 바람직하다.

[0175] 

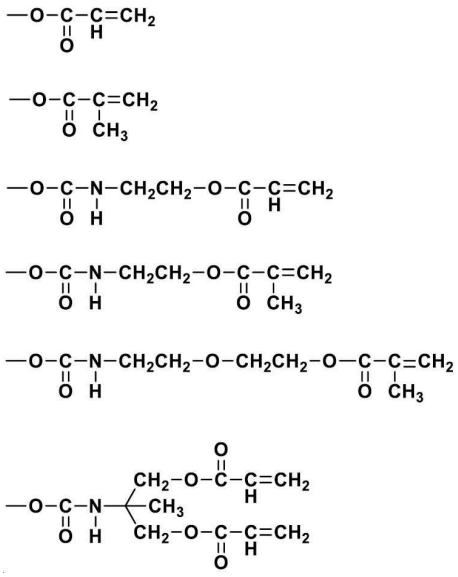
[0176] (식 중, R^2는 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 메틸기 또는 트리플루오로메틸기이고, W는 단결합, 또는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 되는 2가 또는 3가의 탄화수소기이며, n은 1 또는 2이다.)

[0177] 상기 식에서, W는 단결합, 또는 에테르 결합, 에스테르 결합 및 우레탄 결합으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 포함하고 있어도 되는 2가 또는 3가의 탄화수소기이며, 2가 또는 3가의 탄화수소기로서는 하기 식으로 표시되는 기를 예시할 수 있다.

[0178] 

[0179] (식 중, *는 일반식 (2) 중의 Y^2와 결합하는 결합손이며, **는 산소 원자와 결합하는 결합손이다.)

[0180] X^2로서는 하기 식으로 표시되는 구조가 더욱 바람직하다.

[0181] 

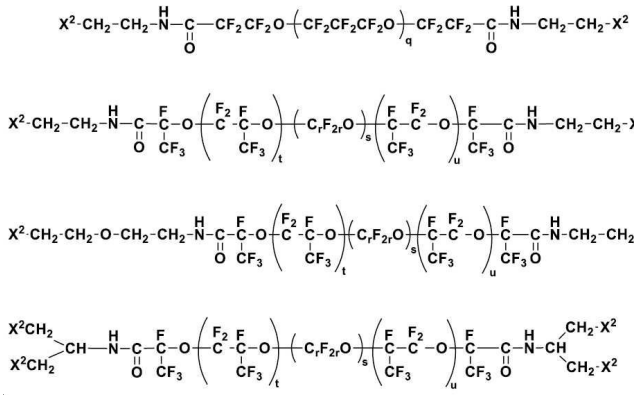
[0182] 상기 식 (2)에서, V^2는 수소 원자, 불소 원자, 또는 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기이며, 바람직하게는 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기이다.

[0183] V^2가 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기인 경우, 1 분자 중에 평균하여 적어도 2개 이상의 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 함유하기 때문에, 이 화합물을 사용한 조성물은 망목 형상의 네트워크를 형성하여, 역학 특성이 우수한 경화물이 얻어진다. 또한, V^2가 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기인 경우, 식 (2) 중에 존재하는 복수의 R^1, Y^2, X^2, b', a는 각각 동일해도 상이해도 된다.

[0184] 상기 식 (2)에서, a는 0 또는 1이며, 바람직하게는 1이다.

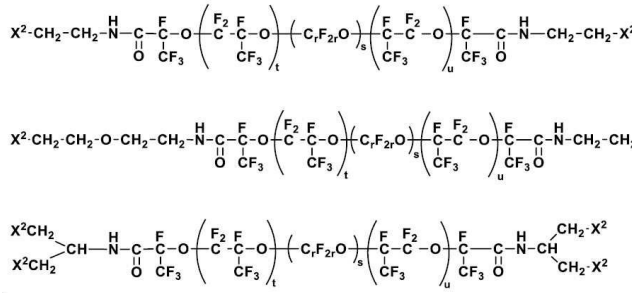
[0185] 상기 식 (2)에서, b'은 1~10의 정수이며, 바람직하게는 1 또는 2이다.

[0186] 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물로서는 하기 식으로 표시되는 것이 바람직하다.

[0187] 

[0188] (식 중, X^2, q, r, s, t, u는 상기와 같다.)

[0189] 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물로서는 하기 식으로 표시되는 것이 특히 바람직하다.

[0190] 

[0191] (식 중, X^2, r, s, t, u는 상기와 같다.)

[0192] 상기 (A) 성분인 일반식 (1)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물, 특히는 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물에 있어서, 예를 들면, V^2가 $-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$로 표시되는 1가의 기인 하기 일반식 (3)

[0193] $Rf^2[C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}]_2$(3)

[0194] (식 중, Rf^2, R^1, Y^2, X^2, a, b'은 상기와 같다.)

[0195] 으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물의 적합한 합성 방법으로서는, 예를 들면, 우선 하기 일반식 (4)

[0196] $Rf^2[C(=O)-X^3]_2$(4)

[0197] (식 중, Rf^2는 상기와 같으며, X^3은 할로겐 원자 또는 비치환 혹은 불소 치환 알콕시기이다.)

[0198] 로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에, 하기 일반식 (5)

[0199] $H-NR^1_a[Y^2[OH]_{b'}]_{2-a}$ (5)

[0200] (식 중, R^1, Y^2, a, b'은 상기와 같다.)

[0201] 로 표시되는 아미노알코올 화합물을 아미드화 반응시킴으로써, 중간체인 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물을 얻는다. 여기에서, 상기 식 (4) 중의 X^3은 할로겐 원자, 또는 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 비치환 혹은 불소 치환 알콕시기이며, 구체적으로는 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, tert-부톡시기, 헥실옥시기, 옥틸옥시기 등의 알콕시기, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 불소 원자로 치환된, 트리플루오로메톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로이소프로폭시기 등의 불소 치환 알콕시기를 들 수 있다.

[0202] 상기 식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로서, 구체적으로는, 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0203] $Rf^2[C(=O)-Cl]_2$

[0204] $Rf^2[C(=O)-F]_2$

[0205] $Rf^2[C(=O)-O-CH_3]_2$

[0206] $Rf^2[C(=O)-O-C_2H_5]_2$

[0207] $Rf^2[C(=O)-O-C_3H_7]_2$

[0208] $Rf^2[C(=O)-O-C_4H_9]_2$

[0209] $Rf^2[C(=O)-O-C_5H_{11}]_2$

[0210] $Rf^2[C(=O)-O-C_6H_{13}]_2$

[0211] $Rf^2[C(=O)-O-CF_3]_2$

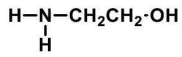
[0212] $Rf^2[C(=O)-O-C_2F_5]_2$

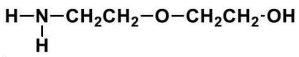
[0213] $Rf^2[C(=O)-O-CH(CF_3)_2]_2$

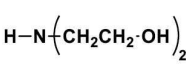
[0214] (식 중, Rf^2는 상기와 같다.)

[0215] 또, 상기 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

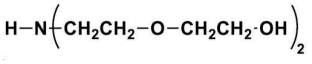
[0216]

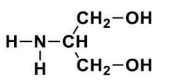




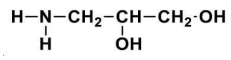


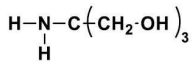
[0217]

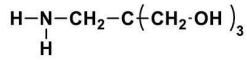


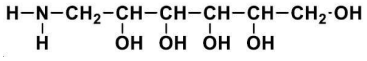


[0218]









[0219]

[0220] 식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물과, 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물과의 반응 비율은, 식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 산 할라이드 또는 에스테르기의 총 몰수에 대하여, 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물을 1~12배 몰, 특히 1.2~6배 몰 사용하여 반응시키는 것이 바람직하다. 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물이 이것보다 지나치게 적으면, 목적의 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물을 얻는 것이 곤란하게 되는 경우가 있다.

[0221] 이 아미드화 반응은 상기 식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물과, 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물을 혼합하고, 반응온도 0~100℃, 바람직하게는 0~80℃에서, 1분~48시간, 특히 10분~12시간 반응을 행하는 것이 바람직하다. 반응온도가 지나치게 낮으면 반응이 충분하게 진행되지 않은 채 반응이 정지해 버리는 경우가 있고, 지나치게 높으면 원하지 않는 부반응이나 원료의 분해 등이 일어나는 경우가 있다.

[0222] 상기의 아미드화 반응은 용제가 존재하지 않아도 실시 가능하지만, 필요에 따라 용제로 희석해도 된다. 이때 희석 용제는 널리 일반적으로 사용되고 있는 유기 용제를 이용할 수 있지만, 비점이 목적으로 하는 반응온도 이상이며 또한 반응을 저해하지 않는 것이 바람직하다. 이러한 용제로서는, 예를 들면, m-크실렌헥사플루오라이드, 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등의 부분 불소 변성된 용제가 바람직하고, 특히 m-크실렌헥사플루오라이드가 바람직하다.

[0223] 용제를 사용하는 경우, 그 사용량은, 식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5~2,000질량부이며, 보다 바람직하게는 50~500질량부이다. 이것보다 적으면 용제에 의한 희석의 효과가 약해지고, 많으면 희석도가 지나치게 높아져 반응 속도의 저하를 초래하는 경우가 있다.

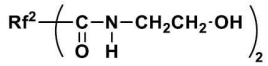
[0224] 반응 종료 후, 미반응의 식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물이나 희석 용제를 감압 증류 제거, 추출, 흡착 등의 공지의 방법으로 제거하는 것이 바람직하다.

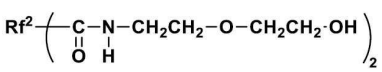
[0225] 이와 같이 일반식 (4)로 표시되는 분자쇄 말단에 산 할라이드 또는 에스테르를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물과, 일반식 (5)로 표시되는 아미노알코올 화합물을 아미드화 반응시킴으로서, 하기 일반식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물을 얻을 수 있다.

[0226] $Rf^2[C(=O)-NR^1_a[Y^2[OH]_{b'}]_{2-a}]_2$ (6)

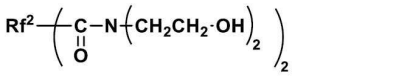
[0227] (식 중, Rf^2, R^1, Y^2, a, b'은 상기와 같다.)

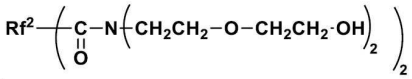
[0228] 이러한 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.



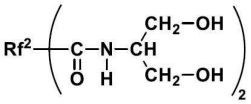
[0229] 

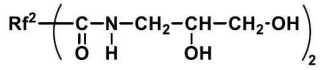
[0230]



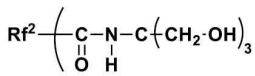


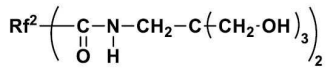
[0231]

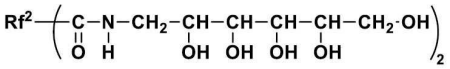




[0232]





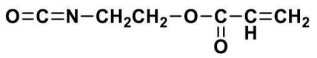


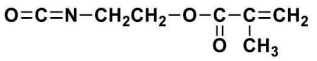
[0233] (식 중, Rf^2는 상기와 같다.)

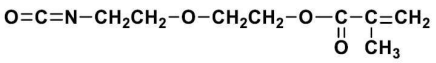
[0234] 이어서, 상기에서 얻어진 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에 (메타)아크릴기를 도입함으로써, 목적으로 하는 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물을 얻을 수 있다.

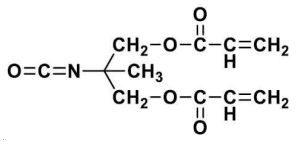
[0235] 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에 (메타)아크릴기를 도입하는 방법으로서는 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물을 (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물과 반응시키는 방법을 들 수 있다.

[0236] (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.









[0237]

[0238] (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물은, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기량의 합계에 대해 등몰 이상을 투입하여 반응시켜, 수산기를 모두 반응시켜도 되지만, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 1몰에 대해 평균하여 1몰 이상의 (메타)아크릴기를 도입시키면 되고, 수산기를 과잉이 되게 함으로써, 미반응의 (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물을 잔존시키지 않도록 해도 된다. 구체적으로는, 반응계 중의 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물량을 x몰, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기량의 합계를 y몰로 한 경우, (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물은 x몰 이상 2y몰 이하인 것이 바람직하고, 특히 바람직하게는 x몰 이상이며 또한 0.6y몰 이상 1.4y몰 이하이다. 지나치게 적은 경우, (메타)아크릴기가 전혀 도입되지 않은 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물이 잔존할 가능성이 높아지고, 지나치게 많은 경우, 미반응의 (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물의 제거가 곤란하게 된다.

[0239] 또, 반응 시에는, 필요에 따라 적당한 용제로 희석하여 반응을 행해도 된다. 이러한 용제로서는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기, (메타)아크릴기를 함유하는 이소시아네이트 화합물의 이소시아네이트기와 반응하지 않는 용제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 구체적으로는, 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄 등의 탄화수소계 용제, 테트라히드로푸란(THF), 디이소프로필에테르, 디부틸에테르 등의 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제, m-크실렌헥사플루오라이드[별명: 헥사플루오로메타크실렌], 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등을 들 수 있다. 이 용제는 반응 후에 감압 증류 제거 등의 공지의 수법으로 제거하면 된다.

[0240] 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대하여 10배 이하가 바람직하다. 용제의 사용량이 지나치게 많으면, 반응속도가 대폭 저하하는 경우가 있다.

[0241] 또, 반응 시에는, 필요에 따라 중합금지제를 첨가해도 된다. 중합금지제로서는 특별히 제한은 없지만, 통상, 아크릴 화합물의 중합금지제로서 사용되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 히드로퀴논, 히드로퀴논모노메틸에테르, 4-tert-부틸카테콜, 디부틸히드록시톨루엔 등을 들 수 있다.

[0242] 중합금지제의 사용량은 반응 조건, 반응 후의 정제 조건, 최종적인 사용 조건으로부터 결정하면 되고, 특별히 제한은 되지 않지만, 통상, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대해 0.01~5,000ppm, 특히 바람직하게는 0.1~500ppm이다.

[0243] 또, 반응 시에는, 반응의 속도를 증가하기 위해 적절한 촉매를 첨가해도 된다. 촉매로서는, 예를 들면, 디부틸주석디아세테이트, 디부틸주석디라우레이트, 디부틸주석디옥토에이트, 디옥틸주석디아세테이트, 디옥틸주석디라우레이트, 디옥틸주석디옥테이트, 디옥탄산 제1주석 등의 알킬주석에스테르 화합물, 테트라이소프로폭시티타늄, 테트라n-부톡시티타늄, 테트라키스(2-에틸헥속시)티타늄[별명: 오르토티탄산 테트라키스(2-에틸헥실)], 디프로폭시비스(아세틸아세토네이토)티타늄, 티타늄이소프로폭시옥틸렌글리콜 등의 티탄산 에스테르 또는 티타늄 킬레이트 화합물, 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄트리부톡시모노아세틸아세토네이트, 지르코늄모노부톡시아세틸아세토네이트비스(에틸아세토아세테이트), 지르코늄디부톡시비스(에틸아세토아세테이트), 지르코늄테트라아세틸아세토네이트, 지르코늄 킬레이트, 카르복실산 비스무스 화합물 등이 예시된다. 이것들은 그 1종에 한정되지 않고, 2종 혹은 그 이상의 혼합물로서 사용할 수 있지만, 특히 독성과 반응성의 면에서 티타늄 화합물이나 비스무스 화합물의 사용이 바람직하다.

[0244] 이들 촉매를 반응 성분의 전체 합계 질량에 대하여, 0.01~2질량%, 바람직하게는 0.05~1질량% 가함으로써, 반응속도를 증가시킬 수 있다.

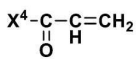
[0245] 상기 반응은 0~120℃, 바람직하게는 10~100℃의 온도에서, 1분~500시간, 바람직하게는 10분~48시간 행한다. 반응온도가 지나치게 낮으면 반응속도가 지나치게 늦어지는 경우가 있고, 반응온도가 지나치게 높으면 부반응으로서 (메타)아크릴기의 중합이 일어나 버릴 가능성이 있다.

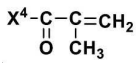
[0246] 반응 종료 후, 미반응의 이소시아네이트 화합물 및 용제 등을 증류 제거, 흡착, 여과, 세정 등의 방법으로 제거함으로써, 상기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물을 얻을 수 있다.

[0247] 또, 반응 정지 시에, 메탄올, 에탄올 등의 알코올 화합물을 계 내에 첨가하여, 미반응의 이소시아네이트 화합물과 우레탄 결합을 형성시켜도 된다. 생성한 우레탄(메타)아크릴레이트류는 미반응의 이소시아네이트 화합물과 동일한 방법으로 제거할 수 있지만, 잔존시킨 채 사용할 수도 있다.

[0248] 또, 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에 (메타)아크릴기를 도입하는 다른 방법으로서는 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물을 (메타)아크릴산 할라이드와 반응시켜 에스테르를 형성하는 방법을 들 수 있다.

[0249] (메타)아크릴산 할라이드로서는 하기에 나타내는 것을 들 수 있다.

[0250] 



[0251] (식 중, X^4는 불소, 염소, 브롬 등의 할로겐 원자이다.)

[0252] 특히 아크릴산 클로리드, 메타크릴산 클로리드가 바람직하다.

[0253] (메타)아크릴산 할라이드는, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기량의 합계에 대해 등몰 이상을 투입하고 반응시켜, 수산기를 모두 반응시키는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 반응계 중의 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 중의 수산기량에 대하여, (메타)아크릴산 할라이드를 1~6배 몰, 특히 1.2~4배 몰 사용하여 반응시키는 것이 바람직하다. 지나치게 적은 경우, (메타)아크릴기가 도입되지 않은 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물이 잔존할 가능성이 높아진다.

[0254] 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에 (메타)아크릴산 할라이드를 반응시키는 에스테르 생성 반응에는, 수산제를 사용하는 것이 바람직하고, 상기 식 (6)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물, (메타)아크릴산 할라이드, 및 수산제를 혼합 교반한다. 수산제는 트리에틸아민, 피리딘, 요소 등을 사용할 수 있다.

[0255] 수산제의 사용량은 (메타)아크릴산 할라이드의 몰수에 대하여 0.9~3배 정도가 바람직하다. 지나치게 적으면 트랩되지 않은 산이 많이 잔존하게 되고, 지나치게 많으면 잉여가 되는 수산제의 제거가 곤란하게 된다.

[0256] 또, 반응 시에는, 필요에 따라 적당한 용제로 희석하여 반응을 행해도 된다. 이러한 용제로서는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기, (메타)아크릴산 할라이드의 할로겐 원자와 반응하지 않는 용제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있고, 구체적으로는, 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄 등의 탄화수소계 용제, 테트라히드로푸란(THF), 디이소프로필에테르, 디부틸에테르 등의 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제, m-크실렌헥사플루오라이드[별명: 헥사플루오로메타크실렌], 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등을 들 수 있다. 이 용제는 반응 후에 감압 증류 제거 등의 공지의 수법으로 제거하면 된다.

[0257] 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대해 10배 이하가 바람직하다. 용제의 사용량이 지나치게 많으면, 반응속도가 대폭 저하하는 경우가 있다.

[0258] 상기 반응은 0~120℃, 바람직하게는 10~100℃의 온도에서, 1분~500시간, 바람직하게는 10분~48시간 행한다. 반응온도가 지나치게 낮으면 반응속도가 지나치게 느려지는 경우가 있고, 반응온도가 지나치게 높으면 부반응으로서 (메타)아크릴기의 중합이 일어나 버릴 가능성이 있다.

[0259] 반응 종료 후, 미반응의 (메타)아크릴산 할라이드 및 용제 등을 증류 제거, 흡착, 여과, 세정 등의 방법으로 제거함으로써, 상기 식 (3)으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물을 얻을 수 있다.

[0260] 이렇게 하여 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물은 휘발성 유기 화합물(휘발성 유기 용제)을 함유하고 있지 않은 것이 된다. 또한, (A) 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물은 1종 단독이어도 2종 이상을 병용해도 된다.

[0261] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물에서의 제2 필수성분은 (B) 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이고, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물이며, (A) 성분을 제외한 것이다. (B) 성분의 아크릴 화합물은 아크릴 구조 이외의 산소 원자, 질소 원자를 포함하고 있어도 되고, 구체적으로는, 에테르 결합, 우레탄 결합, 이소시아네이트기, 수산기를 포함하고 있어도 된다.

[0262] (B) 성분은 (A) 성분과의 용해성에서, 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이고, 바람직하게는 0.4~2,000mPa·s이다. 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s를 초과하면 (A) 성분과 혼합하기 어려워지고, 또한 핸들링성이 뒤떨어진다. 본 발명에 있어서, 점도는 회전 점도계(예를 들면, BL형, GH형, BS형, 콘 플레이트형, 레오미터 등)에 의해 측정할 수 있다(이하, 동일).

[0263] 이러한 (B) 성분 중, 분자 중에 1개의 (메타)아크릴기를 갖는 화합물의 바람직한 예로서, 구체적으로는, 하기 일반식 (7)로 표시되는 것이 제시된다.

[0264] $CH_2=C(R^5)C(=O)OR^4$ (7)

[0265] (식 중, R^4는 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기 또는 수산기를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기이며, 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 불소 원자에 치환되어 있어도 된다. R^5는 수소 원자, 메틸기, 불소 원자 또는 탄소수 1~6의 플루오로알킬기이다.)

[0266] 상기 식 (7)에서, R^4는 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기 또는 수산기를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 1가의 탄화수소기이고, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~10의 알킬기, 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~10의 아릴기 또는 탄소수 7~20, 바람직하게는 7~10의 아랄킬기인 것이 바람직하고, 이것들은 분기되어 있어도 환상을 이루고 있어도 되고, 지방족 불포화 (이중)결합, 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기, 수산기를 포함하고 있어도 된다. R^4로서, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 이소부틸기, 헥실기, 시클로헥실기, 옥틸기, 2-에틸-헥실기, 이소데실기, 트리데실기, 이소스테아릴기, 페닐기, 벤질기, 이소보르닐기, 디시클로펜타닐기, 디시클로펜테닐기, 푸르푸릴기, 테트라히드로푸르푸릴기, 테트라히드로피라닐기, 2-(2-에톡시에톡시)에틸기, $-CH_2CH_2-OH$, $-CH_2CH(CH_3)-OH$, $-CH_2CH_2CH_2-OH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$, 4-히드록시시클로헥실기, $-CH_2CH_2-NCO$ 등을 들 수 있다.

[0267] 또, R^4는 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 불소 원자에 치환되어 있어도 된다.

[0268] 또, 상기 식 (7)에서, R^5는 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 또는 트리플루오로메틸기, 트리플루오로프로필기, 노나플루오로부틸기 등의 탄소수 1~6의 플루오로알킬기이며, 특히 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 트리플루오로메틸기가 바람직하다.

[0269] 이러한 식 (7)로 표시되는 화합물로서, 구체적으로는, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸-헥실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 3-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸(메타)아크릴레이트, 5-히드록시펜틸(메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실(메타)아크릴레이트, 4-히드록시시클로헥실(메타)아크릴레이트, 테트라히드로푸르푸릴(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 페녹시에틸(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜-(메타)아크릴산-벤조산에스테르 등을 들 수 있다.

[0270] 또, 식 (7)에서, R^4가 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 불소 원자에 치환되어 있는 화합물로서, 구체적으로는, 에틸 2-플루오로(메타)아크릴레이트, 페닐 2-플루오로(메타)아크릴레이트, 3-플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 2,2-디플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 메틸 3,3-디플루오로(메타)아크릴레이트, 2-플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 메틸 2-플루오로(메타)아크릴레이트, 1H,1H-퍼플루오로노닐(메타)아크릴레이트, 메틸 2,3,3-트리플루오로(메타)아크릴레이트, 펜타플루오로벤질(메타)아크릴레이트, 펜타플루오로페닐(메타)아크릴레이트, tert-부틸 2-플루오로(메타)아크릴레이트, 메틸 2-플루오로(메타)아크릴레이트, 헥사플루오로이소프로필(메타)아크릴레이트, 메틸 3-(4-플루오로페닐)(메타)아크릴레이트, 3-(트리플루오로메틸)벤질(메타)아크릴레이트, 1H,1H-퍼플루오로옥틸(메타)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸(메타)아크릴레이트, 헵타플루오로이소프로필(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메타)아크릴레이트, 1H,1H-펜타플루오로프로필(메타)아크릴레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸-2-플루오로(메타)아크릴레이트, 메틸3-(2,4-디플루오로페닐)(메타)아크릴레이트, 에틸 (2E)-3-(4-플루오로페닐)(메타)아크릴레이트, 2,2,2-트리클로로에틸-2-플루오로(메타)아크릴레이트, 1H,1H-펜타플루오로부틸-2-플루오로(메타)아크릴레이트, 메틸 2-(트리플루오로메틸)(메타)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메타)아크릴레이트, tert-부틸 2-(트리플루오로메틸)(메타)아크릴레이트, 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸(메타)아크릴레이트, (E)-메틸 3-(2,5-디플루오로페닐)(메타)아크릴레이트, (E)-메틸 3-(3,5-디플루오로페닐)(메타)아크릴레이트, 1H,1H,7H-도데카플루오로페닐(메타)아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또 시판품으로서, 예를 들면, 제품명 「CHEMINOXFAAC-4」, 「CHEMINOXFAAC-6」 「CHEMINOXFAMAC-4」, 「CHEMINOXFAMAC-6」, (이상, 유니마테크사제), 「비스코트 3F」, 「비스코트 4F」, 「비스코트 8F」, 「비스코트 8FM」, 「비스코트 13F」(이상, 오사카유키카가쿠코교사제) 등을 들 수 있다.

[0271] 또, 식 (7)에 해당하지 않는 화합물, 예를 들면, 에틸렌옥시드, 프로필렌옥시드, 테트라메틸렌옥시드, 락톤 등의 반복단위 구조를 가지며, 각종 알콕시 말단을 갖는 아크릴레이트 화합물과 같은, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 페녹시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 노닐페놀EO 부가물 아크릴레이트 등의 명칭으로 시판되고 있는 (메타)아크릴 화합물이어도, 23℃에서의 점도가 5,000mPa·s 이하이면 사용할 수 있다.

[0272] 또한 (B) 성분 중 분자 중에 2개의 (메타)아크릴기를 갖는 화합물의 바람직한 예로서, 구체적으로는, 하기 일반식 (8)로 표시되는 것이 제시된다.

[0273] $CH_2=C(R^7)C(=O)O-R^6-O(O=)C(R^7)C=CH_2$ (8)

[0274] (식 중, R^6은 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기 또는 수산기를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기이며, 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 불소 원자에 치환되어 있어도 된다. R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 불소 원자 또는 탄소수 1~6의 플루오로알킬기이다.)

[0275] 상기 식 (8)에서, R^6은 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기 또는 수산기를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 탄화수소기이며, 탄소수 1~20, 바람직하게는 1~10의 알킬렌기, 탄소수 6~20, 바람직하게는 6~10의 아릴렌기 또는 탄소수 7~20, 바람직하게는 7~10의 아랄킬렌기인 것이 바람직하고, 이것들은 분기되어 있어도 환상을 이루고 있어도 되고, 지방족 불포화 (이중)결합, 우레탄 결합, 에테르 결합, 이소시아네이트기, 수산기를 포함하고 있어도 된다. R^6으로서, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기(트리메틸렌기, 메틸에틸렌기), 부틸렌기(테트라메틸렌기, 메틸프로필렌기), 헥실렌기(헥사메틸렌기), 시클로헥실렌기, 옥타메틸렌기, 노나메틸렌기, 데카메틸렌기, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$, $-C_3H_6-O-C_3H_6-$, 페닐렌기, 디시클로펜타닐렌기, 디시클로펜테닐렌기, 푸르푸릴렌기, 테트라히드로푸르푸릴렌기, 테트라히드로피라닐렌기 등을 들 수 있다.

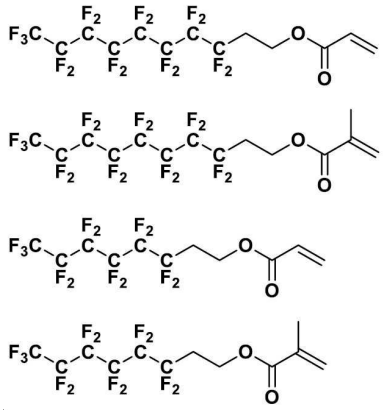
[0276] 또, R^6은 탄소 원자에 결합한 수소 원자의 일부가 불소 원자에 치환되어 있어도 된다.

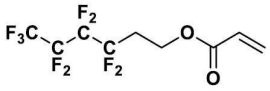
[0277] 또, R^7은 각각 독립적으로 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 트리플루오로메틸기, 트리플루오로프로필기, 또는 노나플루오로부틸기 등의 탄소수 1~6의 플루오로알킬기이며, 특히 수소 원자, 메틸기, 불소 원자, 트리플루오로메틸기가 바람직하다.

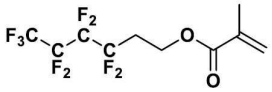
[0278] 이러한 식 (8)로 표시되는 화합물로서, 더욱 구체적으로는, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 디프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 노난디올디(메타)아크릴레이트, 10-데칸디올디(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

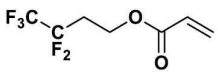
[0279] (B) 성분은 플루오로알킬기를 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것인 것이 보다 바람직하다. (B) 성분이 플루오로알킬기를 함유하는 것인 경우, (A) 성분인 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물과의 상용성이 양호하게 되어, 경화물의 투명성이 향상된다.

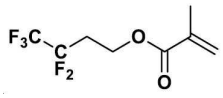
[0280] 이러한 화합물로서, 구체적으로는 하기 식으로 표시되는 것을 들 수 있다.

[0281] 

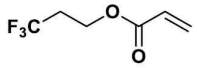


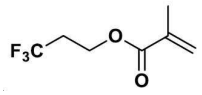




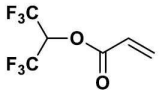


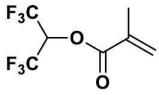
[0282]



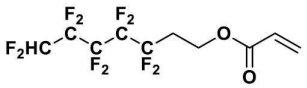


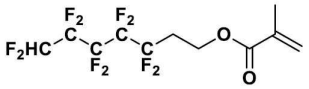
[0283]



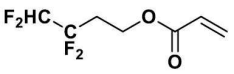


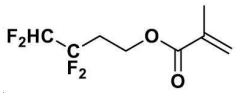
[0284]



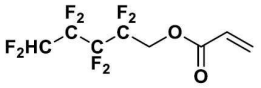


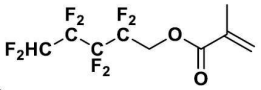
[0285]





[0286]

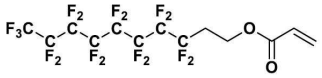


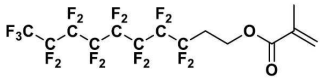


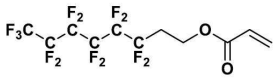
[0287]

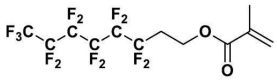
[0288] 더 나아가, (B) 성분은 탄소수 1~8의 퍼플루오로알킬기를 1개 이상 함유하고, 또한 아크릴기 또는 α치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 것이 특히 바람직하다.

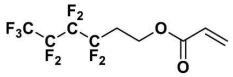
[0289] 이러한 화합물로서 구체적으로는 하기 식으로 표시되는 것을 들 수 있다.

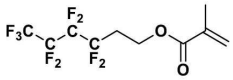


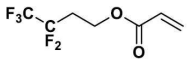


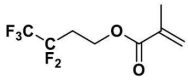


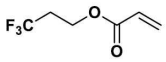


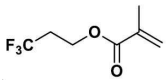












[0290]

[0291] (B) 성분은 단일이어도 혹은 상기 정의에 맞는 복수의 화합물의 혼합물이어도 되고, 혼합물인 경우는 (B) 성분에 해당하는 화합물의 함유량의 합계를 (B) 성분의 함유량으로서 계산하면 된다. (B) 성분에 해당하는 화합물은 필요에 따라 공지의 방법으로 합성 가능하지만, 시약 메이커 등으로부터 각종의 것이 시판되고 있고, 이것을 그대로 사용할 수도 있다.

[0292] (B) 성분의 함유량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.1~300질량부이며, 바람직하게는 1~100질량부이다. 0.1질량부 미만에서는 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 점도를 우수한 핸들링성을 보이는 범위로 조정하는 것이 곤란하게 되고, 300질량부를 초과하면, 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 저굴절률성의 발현이 곤란하게 된다.

[0293] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물에 있어서의 제3 필수성분은 (C) 광중합개시제이다.

[0294] (C) 성분의 광중합개시제는 활성 에너지선 조사에 의해 아크릴 화합물을 경화시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 아세토페논, 벤조페논, 2-히드록시-2-메틸프로피오페논, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-[4-(2-히드록시에톡시)페닐]-2-히드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 2-메틸-1-(4-메틸티오페닐)-2-모르폴리노프로판-1-온, 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)부타논-1-온, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-1-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 1,2-옥탄디온-1-[4-(페닐티오)-2-(o-벤조일옥심)], 에타논-1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카르바졸-3-일]-1-(O-아세틸옥심), 2-히드록시-1-{4-[4-(2-히드록시-2-메틸프로피오닐)벤질]페닐}-2-메틸프로판-1-온 등을 들 수 있고, 1종 단독이어도 2종 이상을 병용해도 된다. 이것들 중에서도, 광경화성이 우수하다는 관점에서, 알킬페논계 광중합개시제, 아실포스핀옥사이드계 광중합개시제가 바람직하다.

[0295] 또, (C) 성분의 광중합개시제는 구조 중에 불소 원자를 함유하지 않는 것이면 보다 바람직하다. 구조 중에 불소 원자를 함유하지 않는 광중합개시제는 입수성의 점에서 우수하고, 다양한 시판품의 광중합개시제를 이용함으로써 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 흡수 파장이나 경화 특성을 제어할 수 있다.

[0296] (C) 성분의 함유량은 (A) 성분 100질량부에 대하여 0.01~20질량부이며, 바람직하게는 0.1~6질량부이다. 첨가

량이 이것보다 적으면 경화성이 저하되고, 이것보다 많아지면 경화 후의 물성에 대한 영향이 커진다.

[0297] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 아크릴기와 반응하는 기를 갖지 않는 휘발성 유기 화합물(특히 분자 중에 (메타)아크릴기를 함유하지 않는 비반응성의 휘발성 유기 화합물(또는 휘발성 유기 용제))이 배합되어 있지 않은 것(즉 무용제계의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물)인 것이 특히 바람직하다. 아크릴기와 반응하는 기를 갖지 않는 휘발성 유기 화합물을 포함하지 않을 경우, 경화물의 형성 전에서의 가열에 의한 용제 제거가 불필요하게 되기 때문에, 공정을 에너지 절감화 할 수 있다.

[0298] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물에는, 이외에 티올 화합물이나 말레이미드 화합물 등, 아크릴기 이외의 활성 에너지선 반응성 화합물, 중합금지제, 대전방지제, 소포제, 점도조정제, 내광안정제, 내열안정제, 산화방지제, 계면활성제, 착색제, 및 고분자나 무기물의 필러 등을 배합할 수도 있다. 이것들은 그 구조가 특별히 제한되지 않으며, 공지의 것을 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 사용할 수 있다.

[0299] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 종래 공지의 방법에 의해 제조할 수 있다. 예를 들면, (A) 성분~(C) 성분, 및 필요에 따라 그 밖의 성분의 소정량을 배합하고, 믹서 등의 혼합 수단을 사용하여, 바람직하게는 10℃ 이상 70℃ 이하의 온도에서, 바람직하게는 0.1시간 이상 5시간 이하 혼합함으로써 제조할 수 있다. 또, 차광 환경하에서 제조하는 것이 바람직하다.

[0300] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 23℃에서의 점도는 10~100,000mPa·s이며, 바람직하게는 10~70,000mPa·s이고, 더욱 바람직하게는 10~40,000mPa·s이다. 이러한 점도를 갖는 경우, 핸들링성(작업성)이 양호한 경화성 조성물이 얻어진다. 여기에서 말하는 핸들링성(작업성)이란, 예를 들면, 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 취급하는 경우, 도공 등의 작업 시에 점도가 낮은 점도로 인한 액 흘러내림이나 뒷면 번짐과 같은 현상이 일어나기 어려운 것, 또는, 높은 점도로 인한 분배성이나 레벨링성의 악화와 같은 현상이 일어나기 어렵다고 하는 것이다. 본 발명에 있어서, 23℃에서의 점도를 상기 범위로 하기 위해서는, 비교적 고점도인 (A) 성분의 비율과 비교적 저점도인 (B) 성분의 비율을 적당하게 조정하는 것이 간편하여 바람직하다.

[0301] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률은 1.390 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.380 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.370 이하이다. 이러한 굴절률을 갖는 경우, 광학 부품 용도에서 유용한 저굴절률의 경화물을 형성할 수 있다. 또한, 굴절률은, 예를 들면, 아베 굴절계 등의 굴절계에 의해 측정할 수 있다. 본 발명에 있어서, 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률을 1.390 이하로 하기 위해서는, (A) 성분인 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물이 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기를 가질 필요가 있다.

[0302] 이상과 같이 하여 얻어지는 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 활성 에너지선 경화성 기로서 아크릴기 혹은 α치환 아크릴기를 가지므로, 자외선이나 전자선 등의 활성 에너지선에 의해 경화 가능하고, 저굴절률성과 내수증기성을 갖는 기로서의 퍼플루오로폴리에테르기를 가지므로, 낮은 굴절률 및 우수한 내수증기성을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하다.

[0303] 또한 본 발명에서는, 상기한 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화물을 제공한다. 이 경화물은, 상기한 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물에, 전자선, 자외선, 가시광선 등의 광을 조사함으로써 얻어지고, 광원은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수은등, 블랙 라이트 램프, 메탈 할라이드 램프, 나트륨 램프, 할로겐 램프, 크세논 램프, LED 램프, 형광등, 태양광, 전자선 조사 장치 등을 들 수 있다. 광으로서는 특히 자외선이 바람직하고, 자외선원으로서는 수은등, 메탈 할라이드 램프, LED 램프가 바람직하다. 광조사의 조사량은 경화물의 특성의 관점에서 10~10,000mJ/cm^2, 특히 100~4,000mJ/cm^2의 범위에 있는 것이 바람직하다. 지나치게 적으면 미경화 성분이 잔존하고, 지나치게 많으면 경화물이 열화될 가능성이 있다.

[0304] 또, 산소에 의한 경화 저해를 방지하기 위해, 자외선 조사 시에 조사 분위기를 질소, 이산화탄소, 아르곤 등의 산소 분자를 포함하지 않는 불활성 가스로 치환하거나, 경화물 표면을 이형성을 갖는 자외선 투과성이 있는 보호층으로 덮고, 그 위에서 자외선을 조사하거나, 기재가 자외선 투과성을 갖는 경우는 경화물 표면을 이형성이 있는 보호층으로 덮은 뒤에 기재측의 면에서 자외선을 조사해도 된다. 또 경화물의 레벨링 혹은 경화물 중의 (메타)아크릴기의 중합을 효과적으로 행하기 위해, 자외선 조사 전 및 조사 중에 경화물 및 기재를 적외선이나 열풍 건조로 등 임의의 수법으로 가열해도 된다.

[0305] 상기한 바와 같이, 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 경화하여 이루어지는 경화물은 낮은 굴절

률을 나타내고, 또한 내수증기성이 우수하다.

[0306] 이 경화물은 온도 25℃, 파장 589nm의 조건에서의 굴절률이 1.400 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1.390 이하이며, 더욱 바람직하게는 1.380 이하이다. 이러한 굴절률을 갖는 경우, 광학 부품 용도에서 특히 유용하다. 본 발명에 있어서, 상기 조건에서의 굴절률을 1.400 이하로 하기 위해서는, 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물이 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 500~40,000의 2가의 퍼플루오로폴리에테르기를 가질 필요가 있다.

[0307] 또, 이 경화물은 95℃, 100% RH 조건에서 12시간 가열한 후의 경도의 변화값이 초기값±10포인트 이내인 것이 바람직하고, 초기값±7포인트 이내인 것이 보다 바람직하다. 변화값이 초기값±10포인트 이내인 경우, 내수증기성이 우수하다. 상기 경도의 측정 방법으로서, 구체적으로는, JIS K6253에 준하여 측정할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 경도의 변화값을 상기 범위 내로 하기 위해서는, (A) 성분 중에 포함되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 Rf^1 또는 Rf^2를 하기 식으로 표시되는 구조로 하는 것이 바람직하다.

[0308] $$-C_cF_{2c}-O-(CF_2O)_d-(C_2F_4O)_e-(C_3F_6O)_f-(C_4F_8O)_g-(C_5F_{10}O)_h-(C_6F_{12}O)_i-C_cF_{2c}-$$

[0309] (식 중, c, d, e, f, g, h, i 및 d+e+f+g+h+i는 상기와 같으며, 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 안에 나타내어지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.)

[0310] 또한, 본 발명에서는, 상기한 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 경화물을 구성의 전체 또는 적어도 그 구성의 일부에 갖는 물품을 제공한다. 상기한 바와 같이, 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 사용하면, 물품에 대해 저굴절률성과 내수증기성을 부여할 수 있다.

[0311] 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물은 광학 부품에 적합하게 사용할 수 있고, 구체적으로는, 반사방지제, 광파이버의 코팅제, 렌즈 등으로서 사용할 수 있다.

[0312] 여기에서, 본 발명의 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 도공 방법으로서는, 특별히 제한은 되지 않지만, 예를 들면, 나이프 코팅, 롤 코팅, 그라비아 코팅, 플로우 코팅, 딥 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅, 바 코팅, 스크린 인쇄 등의 공지의 도공 방법을 사용할 수 있다.

[0313] 도공 후, 도포막에 활성 에너지선을 조사하여 이것을 경화시킨다. 여기에서, 활성 에너지선으로서는 전자선, 자외선, 가시광선 등의 임의의 광을 조사함으로써 경화할 수 있고, 광원은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면, 수은등, 블랙 라이트 램프, 메탈 할라이드 램프, 나트륨 램프, 할로겐 램프, 크세논 램프, LED 램프, 형광등, 태양광, 전자선 조사 장치 등을 들 수 있다. 광으로서는 특별히 자외선이 바람직하고, 자외선원으로서는 수은등, 메탈 할라이드 램프, LED 램프가 바람직하다. 광 조사의 조사량은 경화물의 특성의 관점에서 10~10,000mJ/cm^2, 특히 100~4,000mJ/cm^2의 범위에 있는 것이 바람직하다. 지나치게 적으면 미경화 성분이 잔존하고, 지나치게 많으면 경화물이 열화될 가능성이 있다.

[0314] 또, 산소에 의한 경화 저해를 방지하기 위해, 자외선 조사 시에 조사 분위기를 질소, 이산화탄소, 아르곤 등의 산소 분자를 포함하지 않는 불활성 가스로 치환하거나, 경화물 표면을 이형성을 가진 자외선 투과성이 있는 보호층으로 덮고, 그 위에서 자외선을 조사하거나, 기재가 자외선 투과성을 갖는 경우는 경화물 표면을 이형성이 있는 보호층으로 덮은 뒤에 기재측의 면으로부터 자외선을 조사해도 된다. 또 경화물의 레벨링 혹은 경화물 중의 (메타)아크릴기의 중합을 효과적으로 행하기 위해, 자외선 조사 전 및 조사 중에 경화물 및 기재를 적외선이나 열풍건조로 등 임의의 수법으로 가열해도 된다.

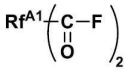
[0315] **실시예**

[0316] 이하, 합성예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에서, 퍼플루오로폴리에테르기의 수평균 분자량은 ^{19}F-NMR 분석에 기초하는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물의 말단 구조와 주쇄 구조와의 특성 피크 강도 비율로부터 산출한 값을 나타내고, (B) 성분의 점도는 JIS K7117에 준하여 23℃에서 측정한 값을 나타낸다.

[0317] <u>(A) 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물의 합성</u>

[0318] [합성예 1] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-1)의 합성

[0319] 건조 질소 분위기하에서, 반응 용기에, 평균 구조가 하기 식

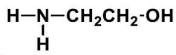


(I)

[0320] Rf^{A1} : $—CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{25}—CF_2CF_2—$

[0321] (Rf^{A1}의 수평균 분자량: 약 4,400)

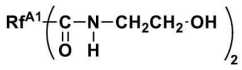
[0322] 으로 표시되는 화합물 (I) 100g(0.025몰), 하기 식



(i)

[0323]

[0324] 으로 표시되는 화합물 (i) 12.2g(0.20몰), 및 m-크실렌헥사플루오라이드 100g을 장입하고, 건조 질소 분위기하 60℃에서 3시간 교반했다. 반응액의 IR에 의해, -C(=O)F 결합에 유래하는 밴드의 소실을 확인했다. 얻어진 반응액을 수세한 후에 감압 증류 제거하여, 이하의 구조식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (II) 92.3g을 얻었다.

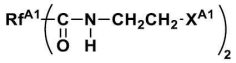


(II)

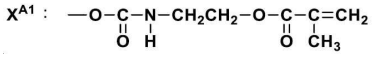
[0325] Rf^{A1} : $—CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{25}—CF_2CF_2—$

[0326] (Rf^{A1}의 수평균 분자량: 약 4,400)

[0327] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 전술의 방법에 의해 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (II) 50.0g(수산기량 0.024몰)에, THF 50.0g과, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 3.6g(0.024몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 46.3g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-1)인 것을 확인했다.



Rf^{A1} : $—CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{25}—CF_2CF_2—$ (A-1)

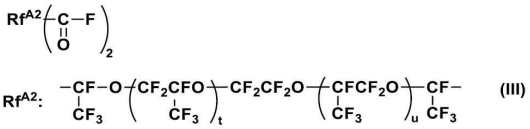


[0328]

[0329] (Rf^{A1}의 수평균 분자량: 약 4,400)

[0330] [합성예 2] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-2)의 합성

[0331] 건조 질소 분위기하에서, 반응 용기에, 평균 구조가 하기 식

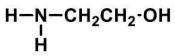


(III)

[0332] t+u=33

[0333] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

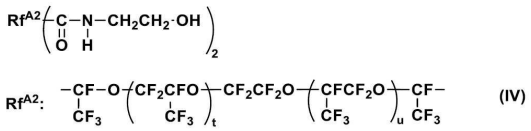
[0334] 으로 표시되는 화합물 (III) 100g(0.017몰), 하기 식



(i)

[0335]

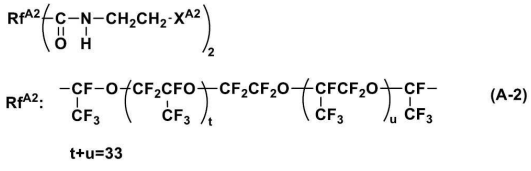
[0336] 으로 표시되는 화합물 (i) 8.5g(0.14몰), 및 m-크실렌헥사플루오라이드 100g을 장입하고, 건조 질소 분위기하 65℃에서 8시간 교반했다. 반응액의 IR에 의해, -C(=O)F 결합에 유래하는 밴드의 소실을 확인했다. 얻어진 반응액을 수세한 후에 감압 증류 제거하여, 이하의 구조식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IV) 94.4g을 얻었다.



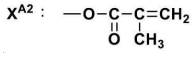
[0337] t+u=33

[0338] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0339] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 전술의 방법에 의해 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IV) 50.0g(수산기량 0.017몰)에, m-크실렌헥사플루오라이드 50.0g과, 메타크릴산 클로리드 3.6g(0.034몰)과, 트리에틸아민 4.4g(0.043몰)을 혼합하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 수세한 후에 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 39.9g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-2)인 것을 확인했다.



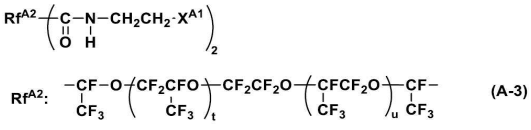
[0340] t+u=33



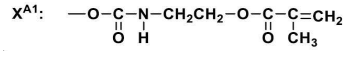
[0341] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0342] [합성예 3] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-3)의 합성

[0343] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 합성예 2와 동일하게 하여 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IV) 50.0g(수산기량 0.017몰)에, THF 50.0g과, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 2.6g(0.017몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 48.3g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-3)인 것을 확인했다.



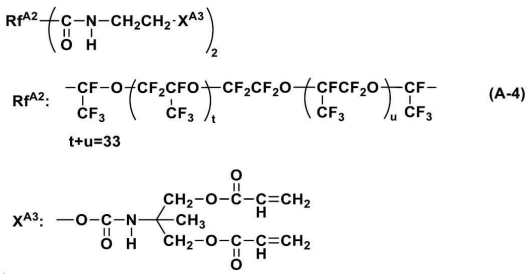
[0344] t+u=33



[0345] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0346] [합성예 4] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-4)의 합성

[0347] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 합성예 2와 동일하게 하여 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IV) 50.0g(수산기량 0.017몰)에, THF 50.0g과, 1,1-(비스아크릴로일옥시메틸)에틸이소시아네이트 4.1g(0.017몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 37.3g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-4)인 것을 확인했다.

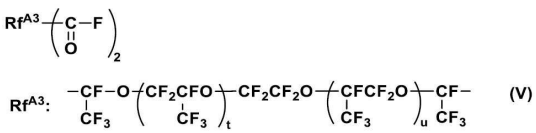


[0348]

[0349] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0350] [합성예 5] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-5)의 합성

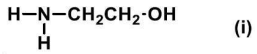
[0351] 건조 질소 분위기하에서, 반응 용기에, 평균 구조가 하기 식



[0352]

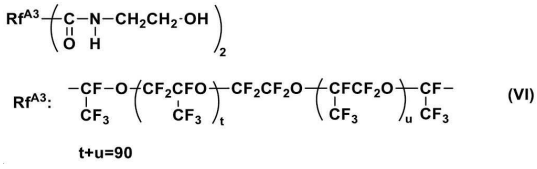
[0353] (Rf^{A3}의 수평균 분자량: 약 15,300)

[0354] 으로 표시되는 화합물 (V) 100g(0.0063몰), 하기 식



[0355]

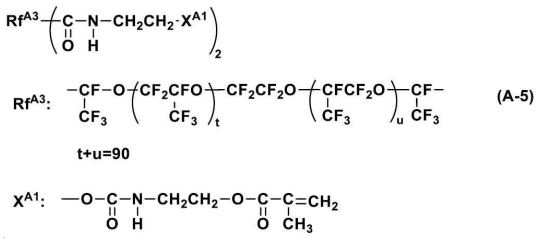
[0356] 으로 표시되는 화합물 (i) 3.1g(0.05몰), 및 m-크실렌헥사플루오라이드 100g을 장입하고, 건조 질소 분위기하 65℃에서 8시간 교반했다. 반응액의 IR에 의해, -C(=O)F 결합에 유래하는 밴드의 소실을 확인했다. 얻어진 반응액을 수세한 후에 감압 증류 제거하여, 이하의 구조식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (VI) 73.2g을 얻었다.



[0357]

[0358] (Rf^{A3}의 수평균 분자량: 약 15,300)

[0359] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 전술의 방법에 의해 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (VI) 50.0g(수산기량 0.0063몰)에, THF 50.0g과, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 0.98g(0.0063몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 32.8g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-5)인 것을 확인했다.

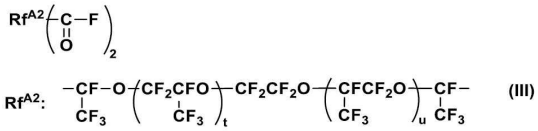


[0360]

[0361] (Rf^{A3}의 수평균 분자량: 약 15,300)

[0362] [합성예 6] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-6)의 합성

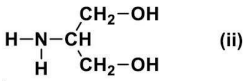
[0363] 건조 질소 분위기하에서, 반응 용기에, 평균 구조가 하기 식



[0364] t+u=33

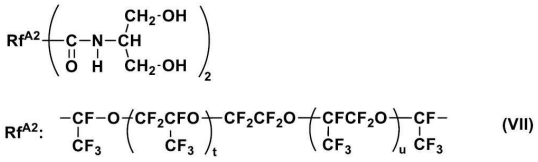
[0365] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0366] 으로 표시되는 화합물 (III) 100g(0.017몰), 하기 식



[0367]

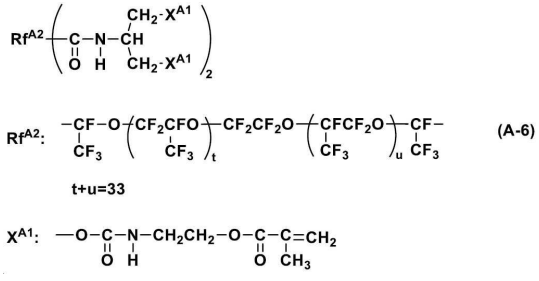
[0368] 으로 표시되는 화합물 (ii) 12.8g(0.14몰), 및 m-크실렌헥사플루오라이드 100g을 장입하고, 건조 질소 분위기하 65℃에서 8시간 교반했다. 반응액의 IR에 의해, -C(=O)F 결합에 유래하는 밴드의 소실을 확인했다. 얻어진 반응액을 수세한 후에 감압 증류 제거하여, 이하의 구조식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (VII) 88.7g을 얻었다.



[0369] t+u=33

[0370] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0371] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 전술의 방법에 의해 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (VII) 50.0g(수산기량 0.033몰)에, THF 50.0g과, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 5.1g(0.033몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 36.6g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-6)인 것을 확인했다.



[0372] t+u=33

[0373] (Rf^{A2}의 수평균 분자량: 약 5,800)

[0374] [합성예 7] 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-7)의 합성

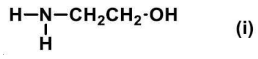
[0375] 건조 질소 분위기하에서, 반응 용기에, 평균 구조가 하기 식



[0376]

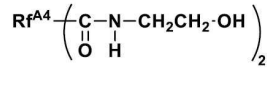
[0377] (단, Rf^{A4}의 수평균 분자량은 약 3,600이며, Rf^{A4} 중의 괄호로 묶인 각 반복단위의 배열은 랜덤이다.)

[0378] 으로 표시되는 화합물 (VIII) 100g(0.027몰), 하기 식

[0379] 

(i)

[0380] 으로 표시되는 화합물 (i) 13.4g(0.22몰), 및 m-크실렌헥사플루오라이드 100g을 장입하고, 건조 질소 분위기하 65℃에서 8시간 교반했다. 반응액의 IR에 의해, -C(=O)F 결합에 유래하는 밴드의 소실을 확인했다. 얻어진 반응액을 수세한 후에 감압 증류 제거하여, 이하의 구조식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IX) 88.3g을 얻었다.

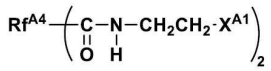


(IX)

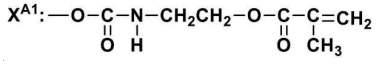
[0381] Rf^{A4}: $-CF_2O-(CF_2O)_{20}(C_2F_4O)_{19}-CF_2-$

[0382] (단, Rf^{A4}의 수평균 분자량은 약 3,600이며, Rf^{A4} 중의 괄호로 묶인 각 반복단위의 배열은 랜덤이다.)

[0383] 건조공기 분위기하, 반응 용기 중에서, 전술의 방법에 의해 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 (IX) 50.0g(수산기량 0.026몰)에, THF 50.0g과, 메타크릴로일옥시에틸이소시아네이트 4.0g(0.026몰)을 혼합하고, 50℃로 가열했다. 거기에 카르복실산 비스무스 촉매(쿠스모토카세이제 XK-640) 0.15g을 첨가하고, 50℃하에 24시간 교반했다. 가열 종료 후, 감압 증류 제거를 행하여, 액상 고점조 물질 32.8g을 얻었다. ^{1}H-NMR 및 IR의 결과로부터 하기 식으로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-7)인 것을 확인했다.



Rf^{A4}: $-CF_2O-(CF_2O)_{20}(C_2F_4O)_{19}-CF_2-$ (A-7)



[0384]

[0385] (단, Rf^{A4}의 수평균 분자량은 약 3,600이며, Rf^{A4} 중의 괄호로 묶인 각 반복단위의 배열은 랜덤이다.)

[0386] 또한, 상기 합성예 1~7에서 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-1)~(A-7)에 휘발성 유기 화합물은 포함되어 있지 않다.

[0387] 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 조제

[0388] [실시예 1~15, 비교예 1]

[0389] 상기 합성예 1~7에서 얻어진 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-1)~(A-7), 이하의 아크릴 화합물 (B-1)~(B-5), 및 이하의 광중합개시제 (C-1) 및 (C-2)를 사용하여, 각각, 하기 표 1에 나타내는 비율로 배합한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물 (F-1)~(F-16)을 조제했다.

[0390] (B-1) 2-(퍼플루오로부틸)에틸메타크릴레이트(점도: 2.2mPa·s)

[0391] (B-2) 2-히드록시에틸메타크릴레이트(점도: 6.1mPa·s)

[0392] (B-3) 1,6-헥산디올디아크릴레이트(점도: 6.5mPa·s)

[0393] (B-4) 2-(퍼플루오로헥실)에틸메타크릴레이트(점도: 3.3mPa·s)

[0394] (B-5) 1H,1H,5H-옥타플루오로펜틸메타크릴레이트(점도: 4.1mPa·s)

[0395] (C-1) 2-히드록시-2-메틸프로피오페논

[0396] (C-2) 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드

[0397] 조성물의 배합 비율

표 1

	함불소 활성 에너지선 경화성 조성물	(A)	(A) 배합량 질량부	(B)	(B) 배합량 질량부	(C-1) 배합량 질량부	(C-2) 배합량 질량부
실시예 1	(F-1)	(A-1)	100	(B-1)	16	0.5	0.5
실시예 2	(F-2)	(A-2)	100	(B-2)	25	1.0	1.0
실시예 3	(F-3)	(A-2)	100	(B-1)	16	0.5	0.5
실시예 4	(F-4)	(A-3)	100	(B-2)	25	1.0	1.0
실시예 5	(F-5)	(A-3)	100	(B-3)	16	0.5	0.5
실시예 6	(F-6)	(A-3)	100	(B-1)	43	1.5	1.5
실시예 7	(F-7)	(A-3)	100	(B-1)	16	0.5	0.5
실시예 8	(F-8)	(A-3)	100	(B-5)	16	0.5	0.5
실시예 9	(F-9)	(A-4)	100	(B-3)	25	1.0	1.0
실시예 10	(F-10)	(A-4)	100	(B-1)	16	0.5	0.5
실시예 11	(F-11)	(A-5)	100	(B-1)	43	1.5	1.5
실시예 12	(F-12)	(A-5)	100	(B-4)	5	0.5	0.5
실시예 13	(F-13)	(A-5)	100	(B-4)	100	3.0	3.0
실시예 14	(F-14)	(A-6)	100	(B-1)	25	1.0	1.0
실시예 15	(F-15)	(A-7)	100	(B-3)	25	1.0	1.0
비교예 1	(F-16)	(A-3)	100			0.5	0.5

[0398]

[0399] 조성물의 외관 평가

[0400] 실시예 및 비교예의 각 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 외관을 육안 관찰에 의해 하기 기준으로 평가했다.

[0401] 결과를 표 2에 나타낸다.

[0402] ○(양호) : 균일하다.

[0403] ×(불량): 불균일하다.

[0404] 조성물의 점도 평가

[0405] 실시예 및 비교예의 각 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 점도는 23℃ 조건에서 JIS K7117-1, Z8803에 준거하여 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[0406] 조성물의 굴절률 평가

[0407] 실시예 및 비교예의 각 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물의 굴절률은 아베 굴절계(아타고사제: DR-A1)를 사용하고, 온도: 25℃, 파장: 589nm에서 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

표 2

	외관	점도 (mPa·s)	굴절률(-)
실시예 1	○	2,540	1.325
실시예 2	○	2,880	1.344
실시예 3	○	1,420	1.322
실시예 4	○	6,800	1.352
실시예 5	○	5,710	1.346
실시예 6	○	381	1.335
실시예 7	○	3,320	1.331
실시예 8	○	3,910	1.331
실시예 9	○	11,200	1.356
실시예 10	○	8,990	1.334
실시예 11	○	1,890	1.324
실시예 12	○	69,200	1.313
실시예 13	○	233	1.326
실시예 14	○	6,870	1.338
실시예 15	○	1,490	1.350
비교예 1	○	239,000	1.327

[0408]

[0409] 도공과 경화물의 제작

[0410] 실시예 및 비교예의 각 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물을 유리 위에 나이프 코팅했다(스페이서 두께 2.0㎜). 진공 탈포를 행한 후, 컨베이어식 UV-LED 조사 장치(아이그라픽스제, 파장 365㎚)를 사용하고, 질소 분위기 중에서, 피크 강도 490㎽/㎠, 적산 조사량 1,000�mJ/㎠의 자외선을 도공면 및 유리면으로부터 합계 2회 조사하여 조성물을 경화시켜, 두께 약 2㎜의 경화물을 얻었다.

[0411] 경화물의 굴절률 평가

[0412] 상기에서 제작한 실시예 및 비교예의 경화물의 굴절률은 아베 굴절계(아타고사제: DR-A1)를 사용하고, 온도: 25℃, 파장: 589㎚에서 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0413] 경화물의 경도, 인장강도, 절단시 신율의 평가

[0414] 상기에서 제작한 실시예 및 비교예의 경화물의 경도, 인장강도, 절단시 신율은 JIS K6250, 6251, 6253에 준하여 측정했다. 또한, 경도는 듀로미터 A 경도계를 사용하여 측정했다. 결과를 표 3에 나타낸다.

[0415] 경화물의 내수증기 시험

[0416] 상기에서 제작한 실시예 및 비교예의 경화물을 공기 분위기하 95℃, 100% RH에서 12시간 가열했다. 시험 후의 경화물에 대해 경도, 인장강도, 절단시 신율을 측정했다. 이것들의 결과를 표 3에 나타낸다.

표 3

[0417]

	굴절률	경도 (듀로미터 타입 A)		인장강도 (MPa)		절단시 신율 (%)	
		초기	내수증기 시험 후	초기	내수증기 시험 후	초기	내수증기 시험 후
실시예 1	1.332	66	62	1.8	1.7	70	60
실시예 2	1.352	59	57	1.2	1.1	30	30
실시예 3	1.330	60	59	1.3	1.2	30	30
실시예 4	1.360	70	70	2.4	2.3	60	50
실시예 5	1.353	71	72	2.0	1.9	30	30
실시예 6	1.343	66	65	1.9	2.0	60	60
실시예 7	1.338	69	70	2.2	2.3	50	50
실시예 8	1.338	68	68	2.2	2.1	50	50
실시예 9	1.362	71	72	2.0	2.3	30	30
실시예 10	1.341	69	70	2.1	2.1	40	40
실시예 11	1.333	61	61	1.2	1.2	110	100
실시예 12	1.320	64	63	1.1	1.1	90	90
실시예 13	1.335	53	53	0.8	0.7	130	120
실시예 14	1.345	73	72	2.8	2.8	40	40
실시예 15	1.357	72	64	2.2	1.6	30	20
비교예 1	1.334	75	74	1.6	1.5	20	20

[0418] 본 발명의 (A) 성분인 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물 (A-1)~(A-7), 1 분자 중에 아크릴기 또는 α 치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물 (B), 및 광중합개시제 (C)를 특정 비율로 배합함으로써 조제한 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물 (F-1)~(F-15)를 사용하여 경화물을 제작한 실시예 1~15는 낮은 굴절률을 나타내고, 또, 내수증기 시험 후의 경도 변화, 인장강도 변화, 절단시 신율 변화가 작고, 우수한 내수증기성이 확인되었다.

[0419] 한편, 비교예 1에서는, 1 분자 중에 아크릴기 또는 α 치환 아크릴기를 1개 또는 2개 함유하는 아크릴 화합물 (B)를 배합하지 않고, (A) 성분인 플루오로폴리에테르기 함유 아크릴 화합물과 광중합개시제 (C)만을 배합함으로써 함불소 활성 에너지선 경화성 조성물 (F-16)을 조제했다. 비교예 1은 조성물의 점도가 현저하게 높고, 핸들링성이 뒤떨어졌다.