



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104945615 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 30

(21) 申请号 201510146322. 1 *CO8G 65/332*(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 03. 31 *CO8G 65/48*(2006. 01)

(30) 优先权数据 *CO7F 7/21*(2006. 01)

2014-074365 2014. 03. 31 JP *CO9D 4/02*(2006. 01)

2015-022895 2015. 02. 09 JP *CO9D 7/12*(2006. 01)

CO9D 5/16(2006. 01)

(71) 申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 坂野安则

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 李英

(51) Int. Cl.

CO8G 65/336(2006. 01)

CO8G 65/331(2006. 01)

权利要求书8页 说明书40页

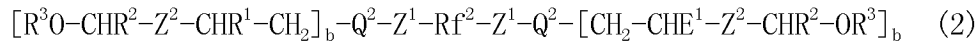
(54) 发明名称

含氟丙烯酸系化合物及其制造方法以及固化性组合物、基材

(57) 摘要

本发明提供溶解性优异、能够容易地合成的含氟丙烯酸系化合物及其制法、包含其的固化性组合物、具有其固化被膜的基材。下式 (1)、(2) 的含氟丙烯酸系化合物。[R¹-Z¹]_a-Q¹-[CH₂-CHR¹-Z²-CHR²-OR³]_b (1); [R³O-CHR²-Z²-CHR¹-CH₂]_b-Q²-Z¹-R^{f2}-Z¹-Q²-[CH₂-CHR¹-Z²-CHR²-OR³]_b (2)。(R^{f1}为分子量 400 ~ 20,000 的 1 价的全氟聚醚基, R^{f2}为分子量 400 ~ 20,000 的 2 价的全氟聚醚基, Z¹为可含 O、N、Si 的 2 价烃基。Q¹为含 Si 的 (a+b) 价的连接基, Q²为含 Si 的 (b+1) 价的连接基。Z²为可含 O、N 的 2 价烃基。R¹为 H 或 1 价烃基, R²为 1 价烃基, Z²与 R¹、Z²与 R²可结合形成环状结构, R¹与 R²可结合形成包含 Z²的环状结构。a、b 为 1 ~ 10。R³为 H、或者可含 O、N 的含有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的 1 价有机基团, R³为 1 个以上的上述 1 价有机基团)。

1. 下述通式 (1) 或 (2) 所示的含氟丙烯酸系化合物：



式中, Rf^1 为由碳数 1 ~ 6 的全氟烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 1 价的全氟聚醚基, Rf^2 为由碳数 1 ~ 6 的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 2 价的全氟聚醚基, Z^1 独立地为碳数 1 ~ 20 的可含氧原子、氮原子和硅原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构; Q^1 为包含至少 (a+b) 个硅原子的 (a+b) 价的连接基, Q^2 独立地为包含至少 (b+1) 个硅原子的 (b+1) 价的连接基; Z^2 独立地为碳数 1 ~ 200 的可含氧原子和氮原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构, R^1 独立地为氢原子或碳数 1 ~ 8 的 1 价的烃基; R^2 独立地为碳数 1 ~ 8 的 1 价的烃基, Z^2 与 R^1 和 / 或 Z^2 与 R^2 可分别结合并与和 R^1 、 R^2 结合的碳原子一起形成环状结构, 此外, R^1 与 R^2 可结合并与各自结合的碳原子一起形成含 Z^2 的环状结构; a 为 1 ~ 10 的整数, b 独立地为 1 ~ 10 的整数, R^3 各自独立地为氢原子、或者可含氧原子和氮原子的具有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的 1 价的有机基团, 不过, R^3 在分子中平均具有至少 1 个上述 1 价的有机基团。

2. 权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其中, 通式 (1) 和 (2) 中的下述式



所示的基团为下述式所示的基团：

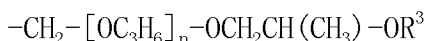


式中, R^3 与上述相同, Z^3 为碳数 1 ~ 199 的可含氧原子和氮原子的 2 价的烃基, 中途可形成环状结构, 此外, 邻接的 R^1 与 Z^3 可结合并与和 R^1 结合的碳原子一起形成环状结构。

3. 权利要求 2 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其中, 通式 (1) 和 (2) 中的下述式

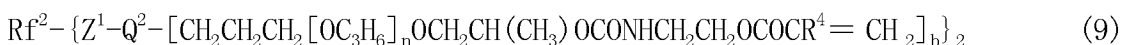
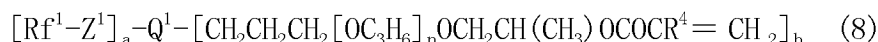


所示的基团为下述式所示的基团：



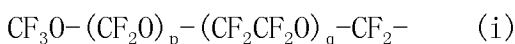
式中, R^3 与上述相同, n 为 0 ~ 64 的整数。

4. 权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其由下述通式 (8) 或 (9) 表示：

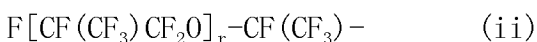


式中, Rf^1 、 Rf^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Z^1 、a、b 如上所述, n 为 0 ~ 64 的整数, R^4 为氢原子或甲基。

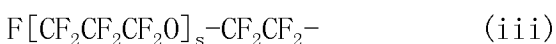
5. 权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物, 其中, Rf^1 为选自下述式 (i)、(ii)、(iii) 的结构：



式中, p 为 0 ~ 400 的整数, q 为 0 ~ 170 的整数, p+q 为 2 ~ 400 的整数,



式中, r 为 1 ~ 120 的整数,

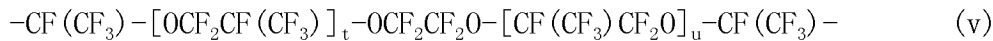


式中, s 为 1 ~ 120 的整数,

Rf^2 为选自下述式 (iv)、(v) 的结构：

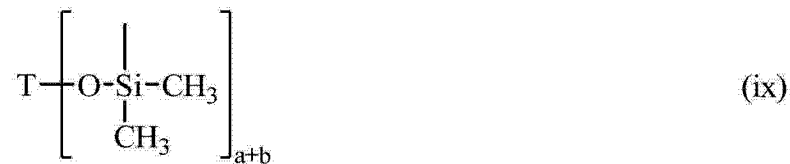
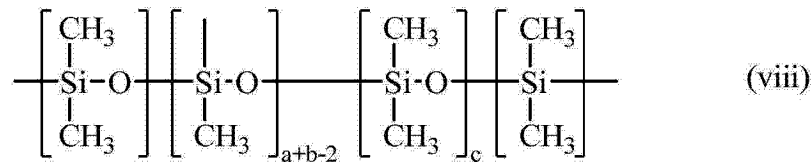
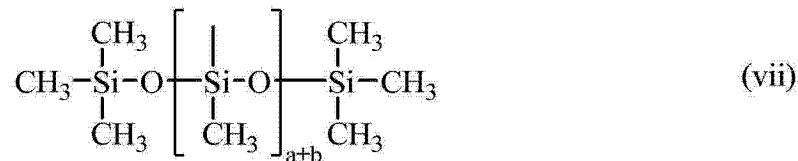


式中, p 为 $0 \sim 400$ 的整数, q 为 $0 \sim 170$ 的整数, $p+q$ 为 $2 \sim 400$ 的整数,



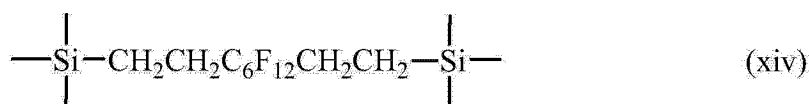
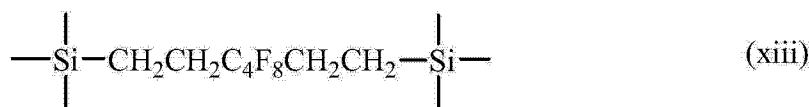
式中, $t+u$ 为 $2 \sim 120$ 的整数,

Q^1 选自下述式 (vi) ~ (ix) :

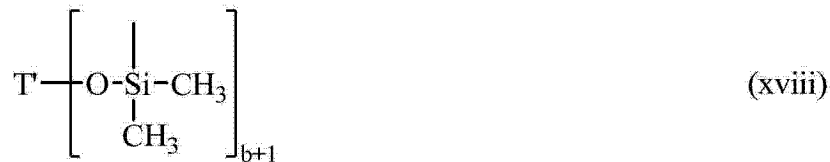
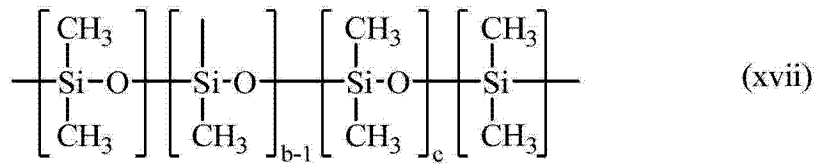
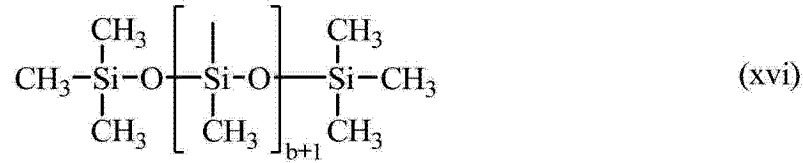


式中, a 、 b 各自独立地为 $1 \sim 10$ 的整数, c 为 $1 \sim 5$ 的整数, 各单元的排列是无规的, $(a+b)$ 个各单元等的键合端与用 $[\]$ 括起来的 a 个 Z^1 和 b 个 CH_2 中的任一个基团结合,

T 为 $(a+b)$ 价的连接基, 为下述式 (x) ~ (xiv) 的任一个:

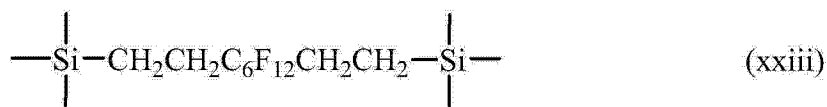
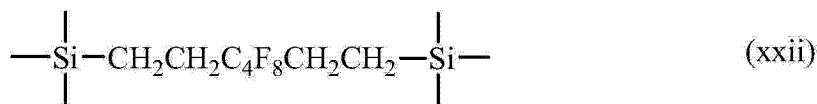
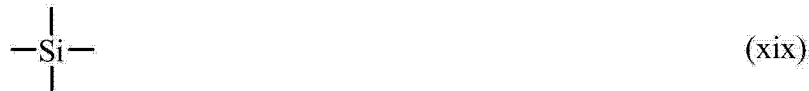


Q²选自下述式 (xv) ~ (xviii) :

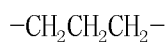


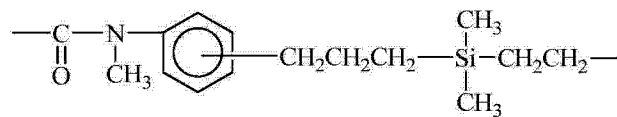
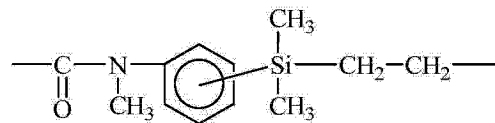
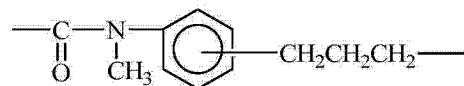
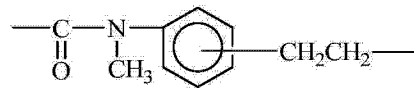
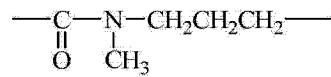
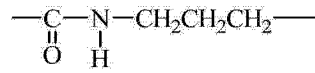
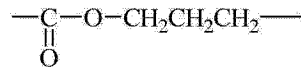
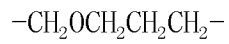
式中, b 为 1 ~ 10 的整数, c 为 1 ~ 5 的整数, 各单元的排列是无规的, (b+1) 个各单元等的键合端与 Z¹和用 [] 括起来的 b 个 CH₂的任一个基团结合,

T' 为下述式 (xix) ~ (xxiii) 中的任一个:

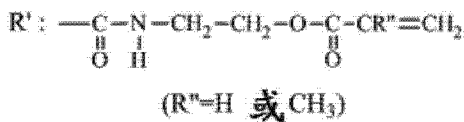
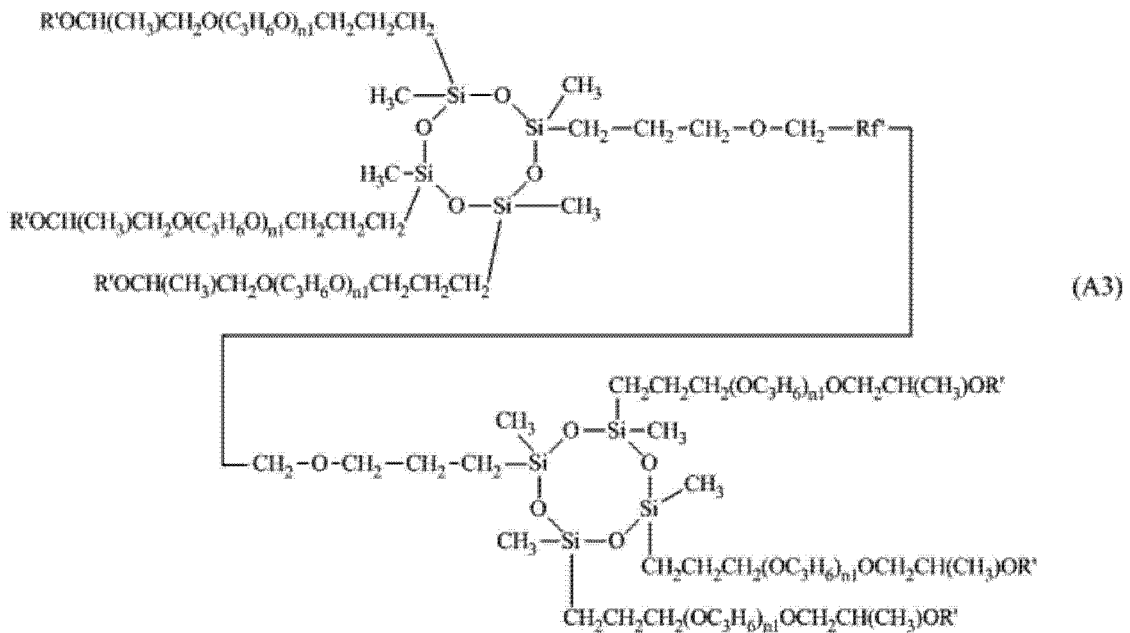
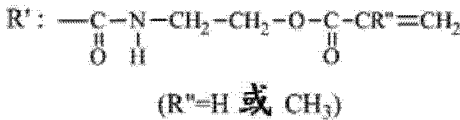
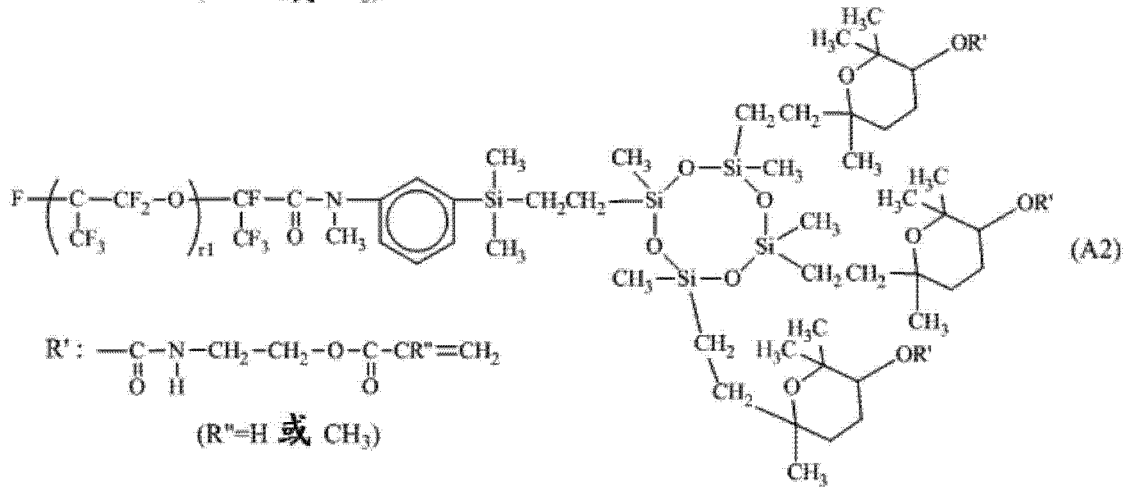
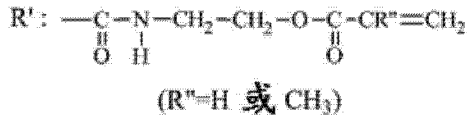
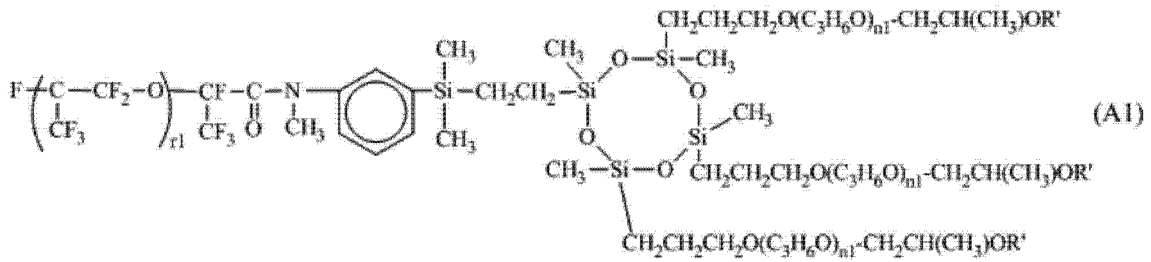


Z¹选自下述式:





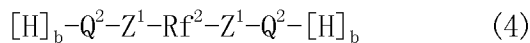
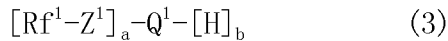
6. 权利要求1所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,式(1)或(2)所示的含氟丙烯酸系化合物为下述式(A1)~(A3)中的任一个:



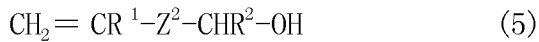
式中, Rf' 为 $\text{---CF}_2\text{O(CF}_2\text{O)}_{p1}\text{(CF}_2\text{CF}_2\text{O)}_{q1}\text{CF}_2\text{---}$, p1, q1 是满足 $q1/p1 = 0.8 \sim 1.5$, $q1+p1 = 5 \sim 80$ 的数, r1 分别为 2 ~ 100 的整数, n1 各自独立地为 0 ~ 30 的整数。

7. 权利要求 1 所述的含氟丙烯酸系化合物的制造方法, 其特征在于, 使下述通式 (3) 或 (4) 所示的含氟化合物与下述通式 (5) 所示的含有末端不饱和基团的醇进行氢化硅烷化反

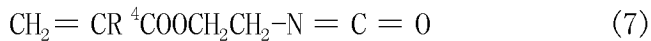
应而得到的含氟醇化合物与下述式 (6) 和 / 或 (7) 所示的化合物反应,



式中, Q^1 、 Q^2 、 Rf^1 、 Rf^2 、 Z^1 、 a 、 b 如前所述, 用 [] 括起来的 a 个 Z^1 和 b 个 H 全部分别与 Q^1 或 Q^2 结构中的硅原子结合,

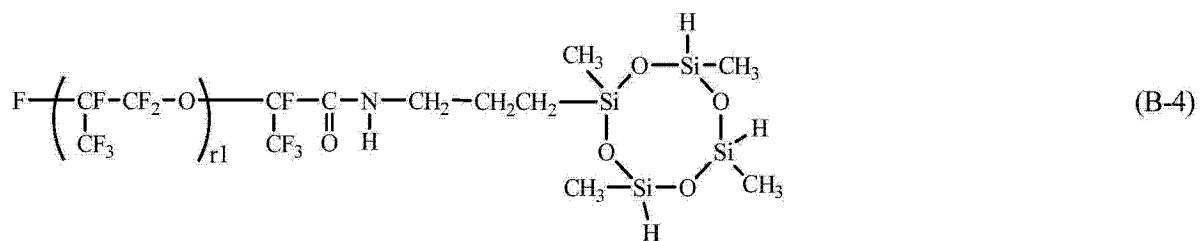
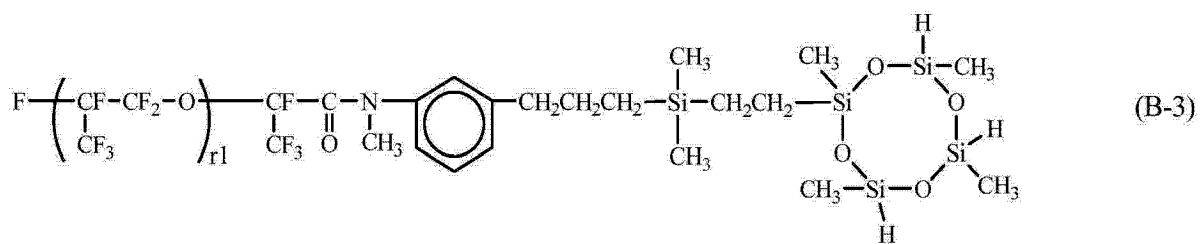
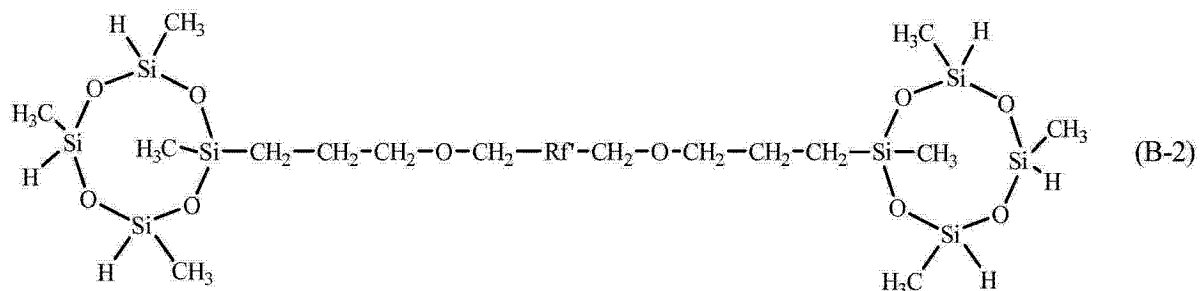
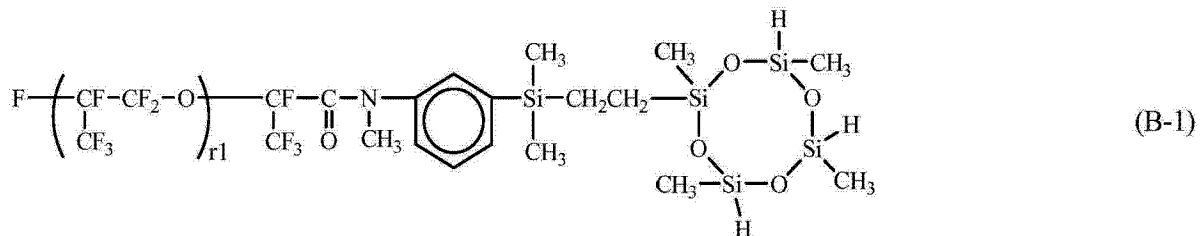


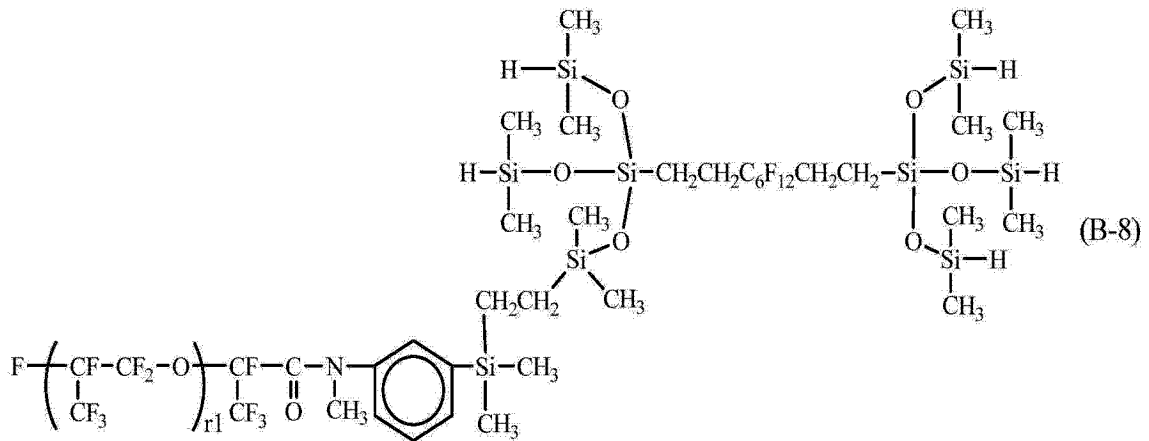
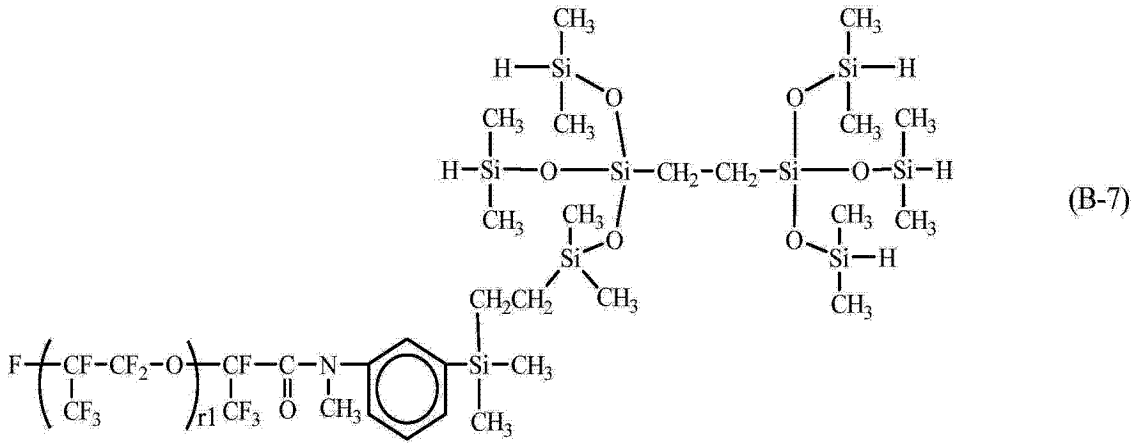
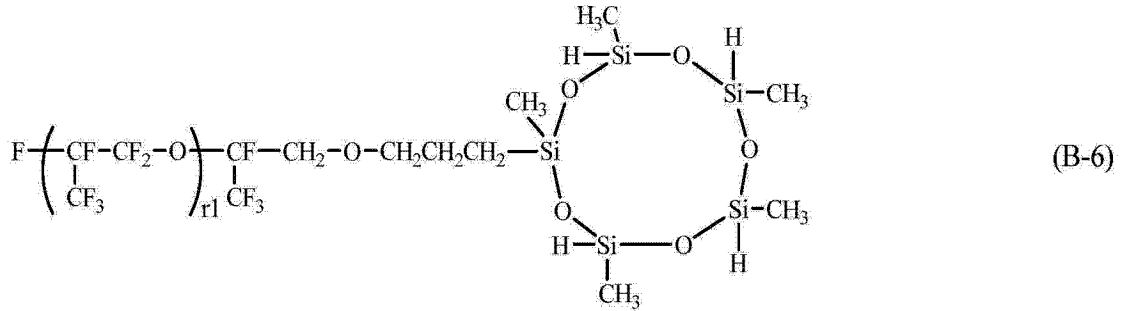
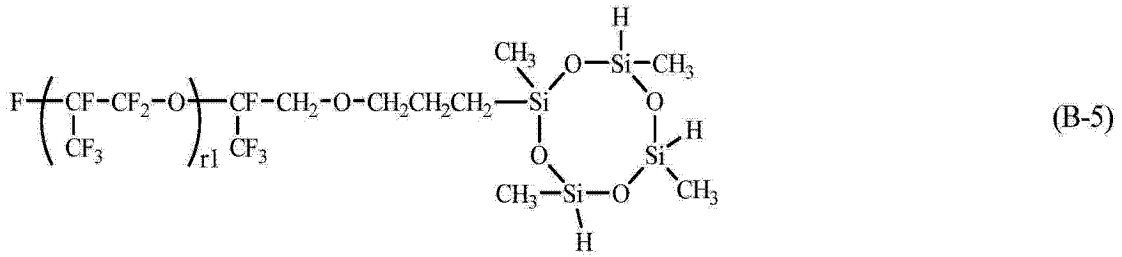
式中, R^1 、 R^2 、 Z^2 如前所述,



式中, R^4 为氢原子或甲基, X 为卤素原子。

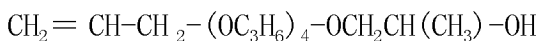
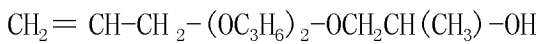
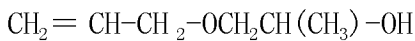
8. 权利要求 7 所述的制造方法, 其中, 式 (3) 或 (4) 所示的化合物选自下述 (B-1) ~ (B-8) :

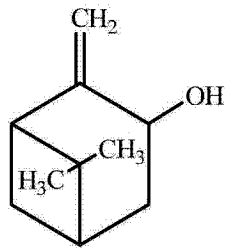
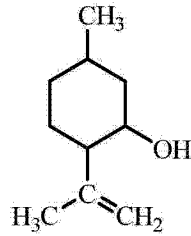
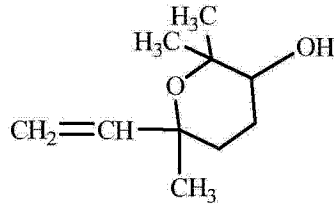
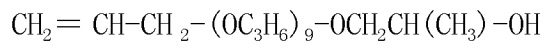




式中, Rf' 为 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{p1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}\text{CF}_2-$, $p1, q1$ 是满足 $q1/p1 = 0.8 \sim 1.5, q1+p1 = 5 \sim 80$ 的数, $r1$ 分别为 $2 \sim 100$ 的整数,

式 (5) 的含有末端饱和基团的醇选自下述式:





9. 固化性组合物,其特征在于,含有权利要求1~6的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物。

10. 使权利要求9所述的固化性组合物在基材表面涂布、固化而成的基材。

含氟丙烯酸系化合物及其制造方法以及固化性组合物、基 材

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟丙烯酸系化合物及其制造方法、包含该化合物的固化性组合物以及具有该组合物的固化被膜的基材。

背景技术

[0002] 目前为止,作为保护树脂成型体等的表面的手段,一般广泛地采用了硬涂层处理。其为在成型体的表面形成硬质的固化树脂层(硬涂层)而使其难以损伤。作为构成硬涂层的材料,多使用了热固化性树脂、紫外线或电子束固化型树脂、以及具有这两者的功能的树脂。

[0003] 另一方面,伴随着树脂成型品的利用领域的扩大、高附加价值化的潮流,对于固化树脂层(硬涂层)的高功能化的要求高涨,作为其中的一个,要求对硬涂层赋予防污性。其为通过对硬涂层的表面赋予防水性、防油性等性质,从而使得难以沾污或者即使沾污也能够容易地除去。

[0004] 作为对硬涂层赋予防污性的方法,广泛地使用了在一度形成的硬涂层表面涂布和/或固定含氟防污剂的方法,对于通过将含氟固化性成分添加到固化前的固化树脂组合物,使其涂布固化,从而同时进行硬涂层的形成和防污性的赋予的方法也进行了研究。例如,特开平6-211945号公报(专利文献1)中示出了通过在丙烯酸系的固化性树脂组合物中添加丙烯酸氟烷基酯、使其固化而赋予了防污性的硬涂层的制造。

[0005] 本发明人,作为能够对这样的固化性树脂组合物赋予防污性的氟化合物,进行了各种开发,例如,在特开2013-237824号公报(专利文献2)中提出了通过将含氟醇化合物配合于热固化性树脂而赋予防污性的方法。此外,本发明人,例如,提出了特开2010-53114号公报(专利文献3)、特开2010-138112号公报(专利文献4)、特开2010-285501号公报(专利文献5)中所示的可光固化的氟化合物。作为合成这些能够光固化的氟化合物的方法,使含氟醇与丙烯酸卤化物、具有异氰酸酯基的丙烯酸系化合物反应的方法优异。

[0006] 近年来,对于以在这样的固化性树脂中的配合为目的的由含氟醇化合物和含氟醇合成的含氟丙烯酸系化合物的高功能化的要求高涨,强烈要求溶解性优异、能够容易地合成的含氟丙烯酸系化合物。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] [专利文献1] 特开平6-211945号公报

[0010] [专利文献2] 特开2013-237824号公报

[0011] [专利文献3] 特开2010-53114号公报

[0012] [专利文献4] 特开2010-138112号公报

[0013] [专利文献5] 特开2010-285501号公报

发明内容

[0014] 发明要解决的课题

[0015] 本发明鉴于上述实际情况而完成, 目的在于提供溶解性优异、能够容易地合成的含氟丙烯酸系化合物及其制造方法、包含该化合物的固化性组合物以及具有该组合物的固化被膜的基材。

[0016] 用于解决课题的手段

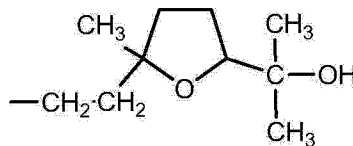
[0017] 本发明人, 作为这样的含氟丙烯酸系化合物, 在特开 2010-53114 号公报 (专利文献 3)、特开 2010-138112 号公报 (专利文献 4)、特开 2010-285501 号公报 (专利文献 5) 等中, 提出了通过氢化硅烷化使末端具有不饱和键的醇化合物与具有多个 Si-H 基团的全氟聚醚基加成的方法, 具体地, 例示了以导入了以下的伯醇、叔醇末端的化合物作为中间体。

[0018] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0019] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

[0020] 【化 1】

[0021]



[0022] 其中, 使用了以导入了 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 型的伯醇末端的含氟醇化合物作为中间体的情况下, 有时由于加热、经时变化而容易增粘, 溶解性降低, 另一方面, 叔醇末端的情形下, 与伯醇的情形相比, 难以发生溶解性的降低, 但因条件的不同, 有时导入丙烯酰基时的反应速度变得极慢。特别地对于与具有丙烯酰基的异氰酸酯化合物的反应, 近年来, 由于对于毒性的担心, 使用催化剂活性高的锡系催化剂变得困难, 转移到更安全但催化剂活性低的钛系、锆系等的催化剂, 但对于采用这些催化剂的叔醇与异氰酸酯的反应, 反应速度倾向于极慢。

[0023] 因此, 需要显示稳定的溶解性、能够容易地合成的新型的含氟丙烯酸系化合物。

[0024] 本发明人为了实现上述目的进一步反复研究, 结果发现, 使下述通式 (3) 或 (4)

[0025] $[\text{Rf}^1-\text{Z}^1]_a-\text{Q}^1-[\text{H}]_b$ (3)

[0026] $[\text{H}]_b-\text{Q}^2-\text{Z}^1-\text{Rf}^2-\text{Z}^1-\text{Q}^2-[\text{H}]_b$ (4)

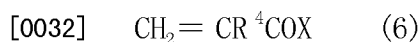
[0027] (式中, Rf^1 为由碳数 1 ~ 6 的全氟烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 1 价的全氟聚醚基, Rf^2 为由碳数 1 ~ 6 的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 2 价的全氟聚醚基, Z^1 独立地为碳数 1 ~ 20 的可含氧原子、氮原子和硅原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构。 Q^1 是包含至少 (a+b) 个硅原子的 (a+b) 价的连接基, Q^2 独立地为包含至少 (b+1) 个硅原子的 (b+1) 价的连接基。 a 为 1 ~ 10 的整数, b 独立地为 1 ~ 10 的整数。用 [] 括起来的 a 个 Z^1 和 b 个 H 全部分别与 Q^1 或 Q^2 结构中的硅原子键合。)

[0028] 所示的含氟化合物和下述通式 (5)

[0029] $\text{CH}_2=\text{CR}^1-\text{Z}^2-\text{CHR}^2-\text{OH}$ (5)

[0030] (式中, Z^2 独立地为碳数 1 ~ 200 的可含氧原子和氮原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构。 R^1 独立地为氢原子或碳数 1 ~ 8 的 1 价的烃基, R^2 独立地为碳数 1 ~ 8 的 1 价的烃基, Z^2 与 R^1 和 / 或 Z^2 与 R^2 可分别结合并与和 R^1 、 R^2 结合的碳原子一起形成环状结构, 此外, R^1 与 R^2 可结合并与各自结合的碳原子一起形成含 Z^2 的环状结构。)

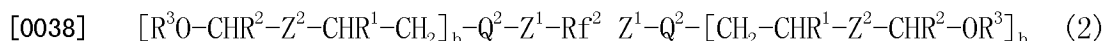
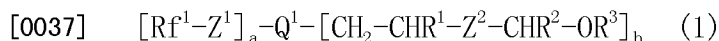
[0031] 所示的含有末端不饱和基团的醇进行氢化硅烷化反应而得到的具有仲醇末端的含氟醇化合物与伯醇末端的含氟化合物相比,加热、经时变化引起的增粘少,与使用了叔醇末端的含氟化合物的情形相比反应速度足够快,还发现:使该含氟醇化合物与下述式(6)和/或(7)



[0034] (式中, R^4 为氢原子或甲基, X为卤素原子。)

[0035] 所示的化合物反应而得到的下述通式(1)或(2)

[0036] 【化2】



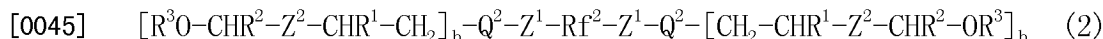
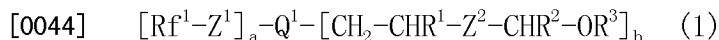
[0039] (式中, Rf^1 、 Rf^2 、 Z^1 、 Z^2 、 Q^1 、 Q^2 、 R^1 、 R^2 、a、b如上所述。 R^3 各自独立地为氢原子、或者可含氧原子和氮原子的具有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基,不过, R^3 在分子中平均具有至少1个上述1价的有机基。)

[0040] 所示的含氟丙烯酸系化合物显示稳定的溶解性,合成时的反应速度足够快,满足上述要求,完成了本发明。

[0041] 因此,本发明提供下述的含氟丙烯酸系化合物、其制造方法和固化性组合物以及基材。

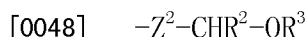
[0042] [1]由下述通式(1)或(2)表示的含氟丙烯酸系化合物。

[0043] 【化3】



[0046] (式中, Rf^1 为由碳数1~6的全氟烷基和氧原子构成的分子量400~20,000的1价的全氟聚醚基, Rf^2 为由碳数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量400~20,000的2价的全氟聚醚基, Z^1 独立地为碳数1~20的可含氧原子、氮原子和硅原子的2价的烃基,中途可含环状结构。 Q^1 为包含至少(a+b)个硅原子的(a+b)价的连接基, Q^2 独立地为包含至少(b+1)个硅原子的(b+1)价的连接基。 Z^2 独立地为碳数1~200的可含氧原子和氮原子的2价的烃基,中途可含环状结构。 R^1 独立地为氢原子或碳数1~8的1价的烃基, R^2 独立地为碳数1~8的1价的烃基, Z^2 与 R^1 和/或 Z^2 与 R^2 可分别结合并与和 R^1 、 R^2 结合的碳原子一起形成环状结构,此外, R^1 与 R^2 可结合并与各自结合的碳原子一起形成含 Z^2 的环状结构。a为1~10的整数,b独立地为1~10的整数。 R^3 各自独立地为氢原子、或者可含氧原子和氮原子的具有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的1价的有机基,其中, R^3 在分子中平均具有至少1个上述1价的有机基。)

[0047] [2][1]所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,通式(1)和(2)中的下述式



[0049] 所示的基团为下述式



[0051] (式中, R^3 与上述相同。 Z^3 为碳数1~199的可含氧原子和氮原子的2价的烃基,中途可形成环状结构,此外,邻接的 R^1 与 Z^3 可结合并与和 R^1 结合的碳原子一起形成环状结

构。)

[0052] 所示的基团。

[0053] [3][2] 所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,通式(1)和(2)中的下述式

[0054] $-Z^2-CHR^2-OR^3$

[0055] 所示的基团为下述式

[0056] $-\text{CH}_2-[\text{OC}_3\text{H}_6]_n-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OR}^3$

[0057] (式中, R^3 与上述相同。n为0~64的整数。)

[0058] 所示的基团。

[0059] [4][1]~[3]的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其由下述通式(8)或(9)表示。

[0060] 【化4】

[0061] $[\text{Rf}^1-Z^1]_a-Q^1-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{OC}_3\text{H}_6]_n\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCOCR}^4=\text{CH}_2]_b$ (8)

[0062] $\text{Rf}^2-\{Z^1-Q^2-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2[\text{OC}_3\text{H}_6]_n\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OCOCR}^4=\text{CH}_2]_b\}_2$

[0063]

(9)

[0064] (式中, Rf^1 、 Rf^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Z^1 、a、b如前所述, n为0~64的整数, R^4 为氢原子或甲基。)

[0065] [5][1]~[4]的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中, Rf^1 为选自下述式(i)、(ii)、(iii)的结构,

[0066] $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-$ (i)

[0067] (式中, p为0~400的整数, q为0~170的整数, p+q为2~400的整数。)

[0068] $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_r-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (ii)

[0069] (式中, r为1~120的整数。)

[0070] $\text{F}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_s-\text{CF}_2\text{CF}_2-$ (iii)

[0071] (式中, s为1~120的整数。)

[0072] Rf^2 为选自下述式(iv)、(v)的结构,

[0073] $-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-$ (iv)

[0074] (式中, p为0~400的整数, q为0~170的整数, p+q为2~400的整数。)

[0075] 【化5】

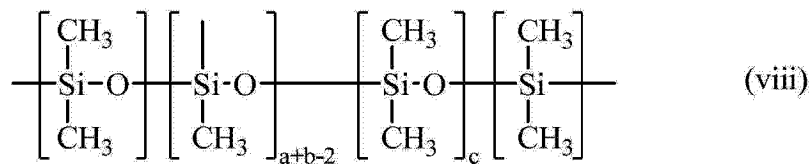
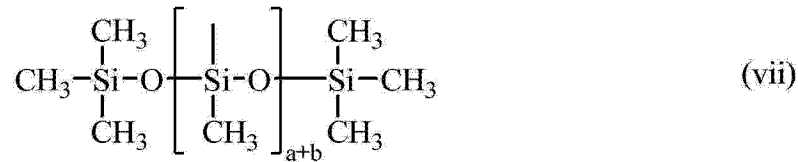
[0076] $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_t-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_u-\text{CF}(\text{CF}_3)-$ (v)

[0077] (式中, t+u为2~120的整数。)

[0078] Q^1 选自下述式(vi)~(ix),

[0079] 【化6】

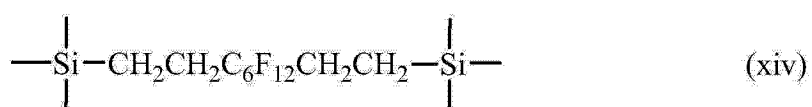
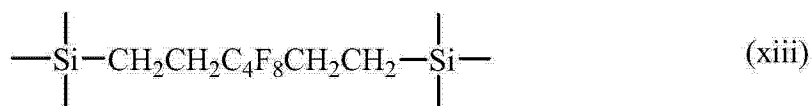
[0080]



[0081] (式中, a、b 各自独立地为 1~10 的整数, c 为 1~5 的整数。各单元的排列是无规的, (a+b) 个各单元等的键合端与用 [] 括起来的 a 个 Z¹ 和 b 个 CH₂ 中的任一个基团结合。T 为 (a+b) 价的连接基, 为下述式 (x)~(xiv)

[0082] 【化 7】

[0083]

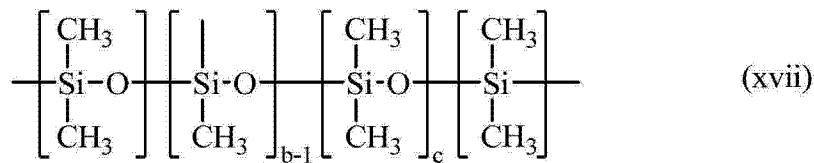
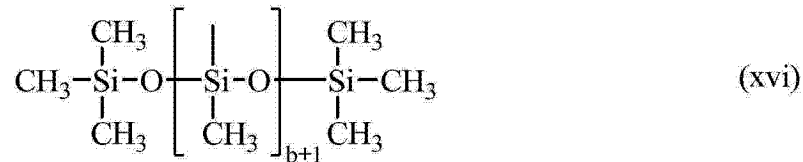


[0084] 的任一个。)

[0085] Q²选自下述式 (xv)~(xviii),

[0086] 【化 8】

[0087]

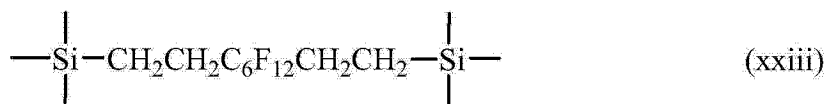
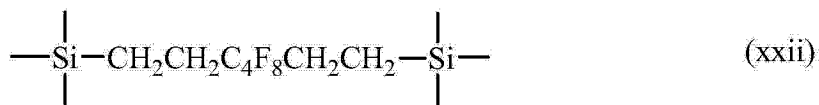


[0088] (式中, b 为 1 ~ 10 的整数, c 为 1 ~ 5 的整数。各单元的排列是无规的, $(b+1)$ 个各单元等的键合端与 Z' 和用 $[\]$ 括起来的 b 个 CH_2 的任一个基团结合。

[0089] T' 为下述式 (xix) ~ (xxiii)

[0090] 【化 9】

[0091]



[0092] 的任一个。)

[0093] Z^1 选自下述式

[0094] $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0095] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

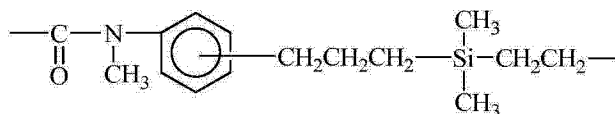
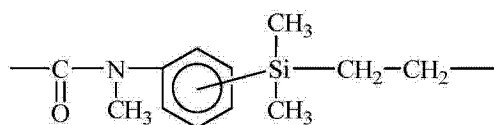
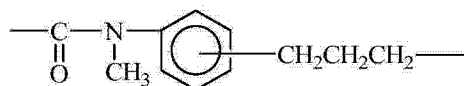
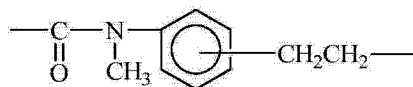
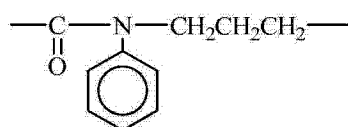
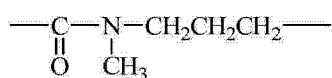
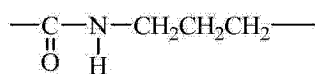
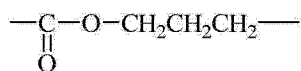
[0096] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0097] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

[0098] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0099] 【化 10】

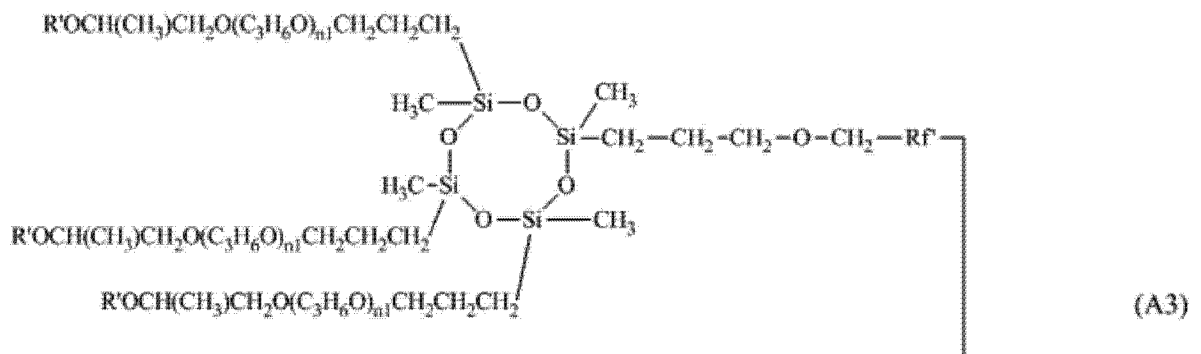
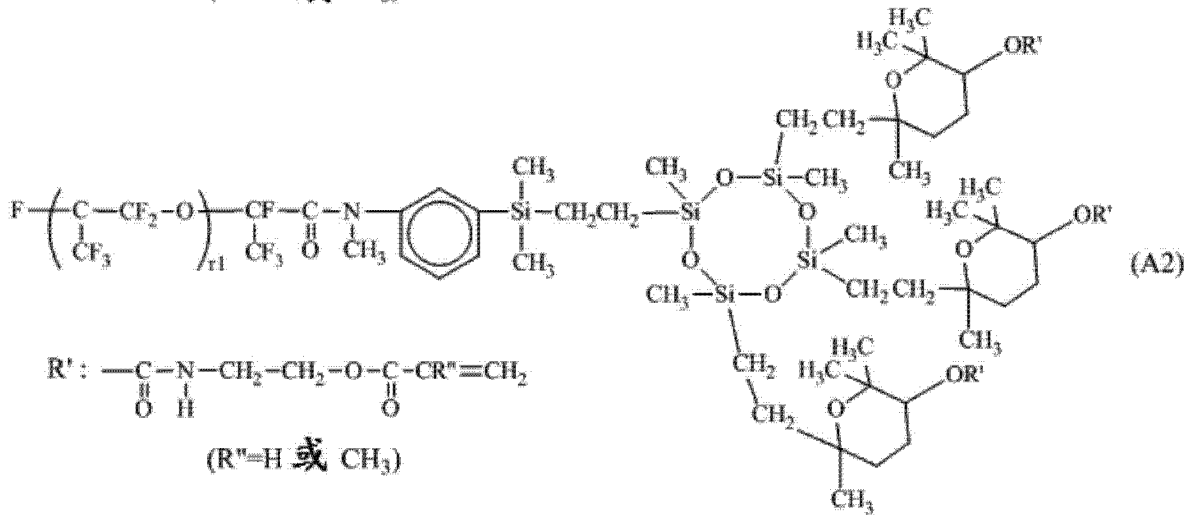
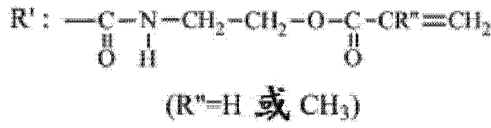
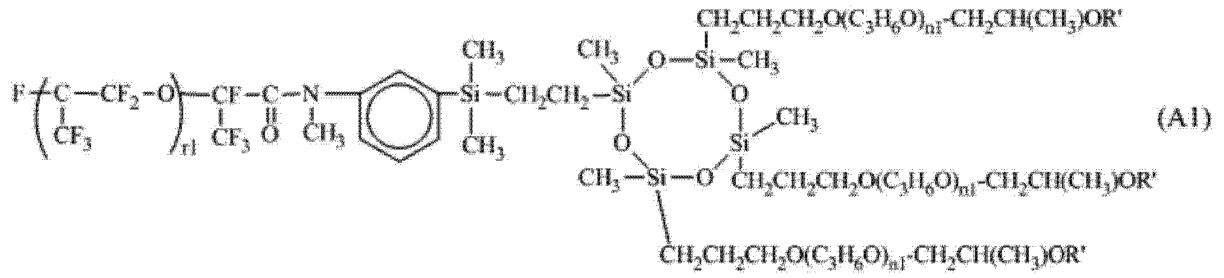
[0100]



[0101] [6][1] ~ [5] 的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物,其中,式(1)或(2)所示的含氟丙烯酸系化合物为下述式(A1)~(A3)中的任一个。

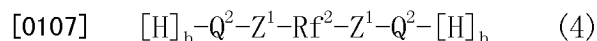
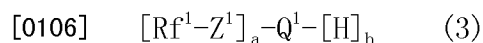
[0102] 【化 11】

[0103]



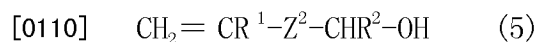
[0104] (式中, Rf' 为 -CF₂O(CF₂O)_{p1}(CF₂CF₂O)_{q1}CF₂-, p1、q1 是满足 q1/p1 = 0.8 ~ 1.5、q1+p1 = 5 ~ 80 的数。r1 各自为 2 ~ 100 的整数。n1 各自独立地为 0 ~ 30 的整数。)

[0105] [7][1] ~ [6] 的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物的制造方法,其特征在于,使下述通式(3)或(4)



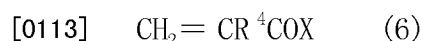
[0108] (式中, Q^1 、 Q^2 、 Rf^1 、 Rf^2 、 Z^1 、 a 、 b 如前所述,用 [] 括起来的 a 个 Z^1 和 b 个 H 全部分别与 Q^1 或 Q^2 结构中的硅原子结合。)

[0109] 所示的含氟化合物与下述通式(5)



[0111] (式中, R^1 、 R^2 、 Z^2 如前所述。)

[0112] 所示的含有末端不饱和基团的醇进行氢化硅烷化反应得到的含氟醇化合物与下述式(6)和/或(7)



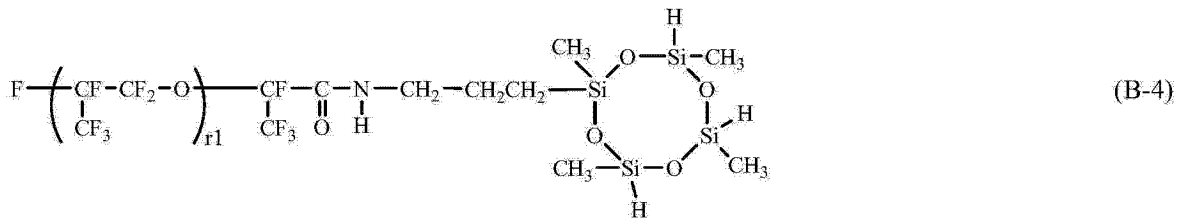
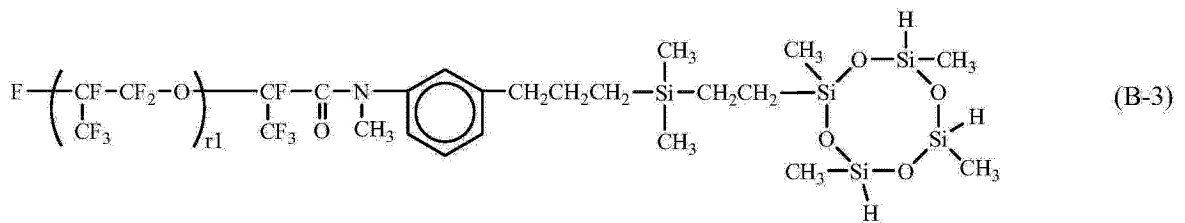
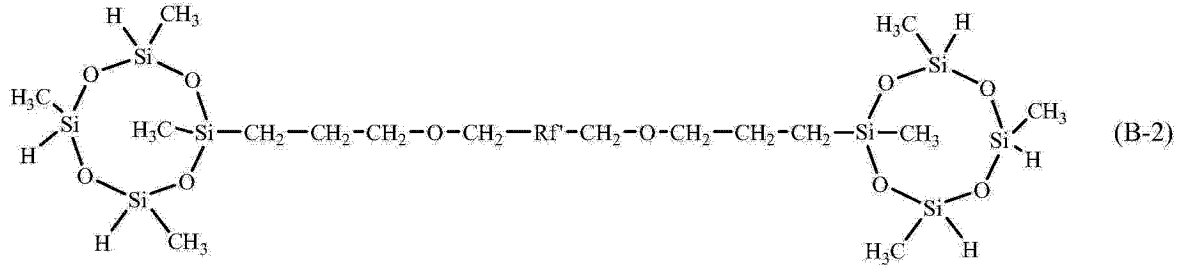
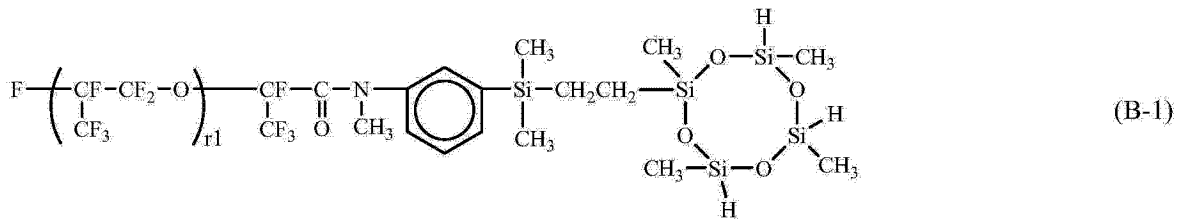
[0115] (式中, R^4 为氢原子或甲基, X 为卤素原子。)

[0116] 所示的化合物反应。

[0117] [8][7] 所述的制造方法,其中,式(3)或(4)所示的化合物选自下述(B-1) ~ (B-8),

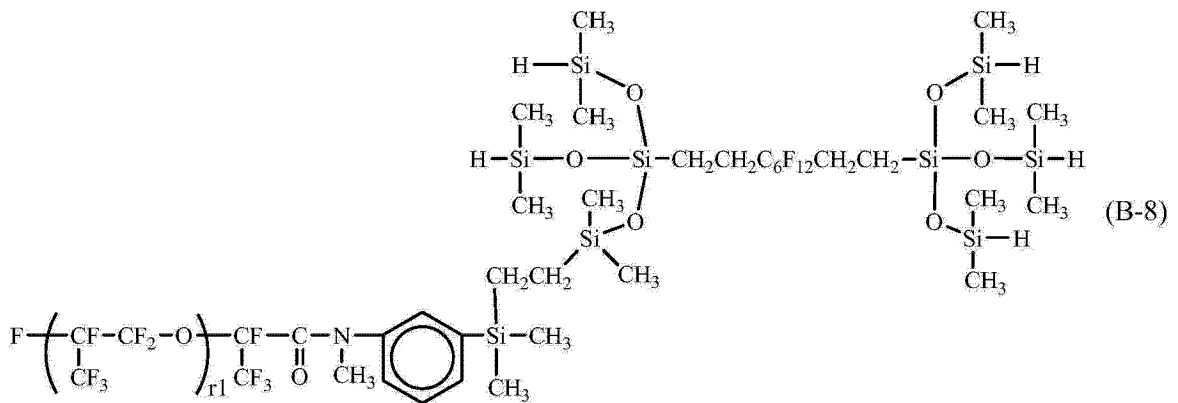
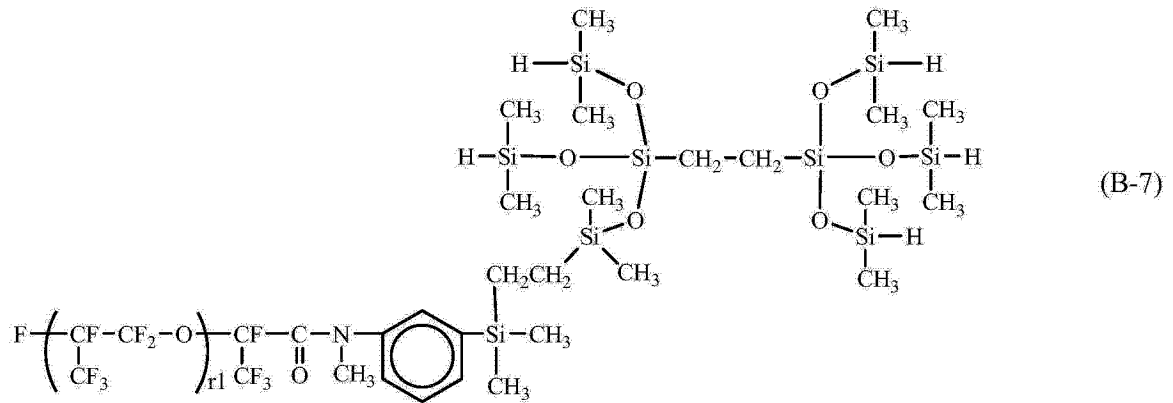
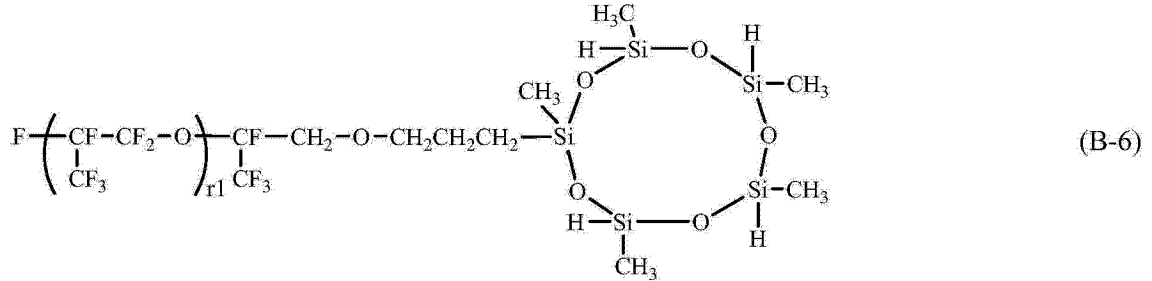
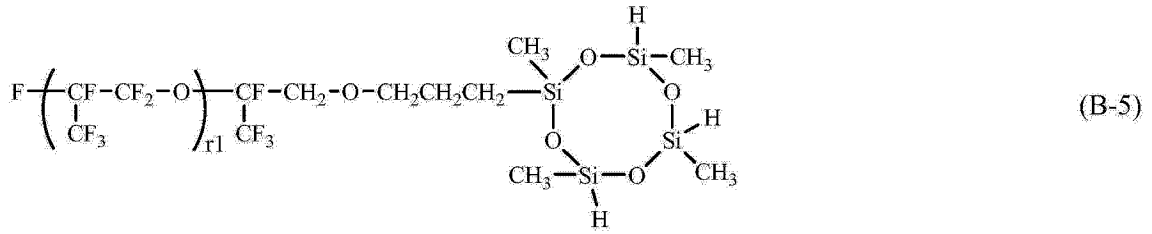
[0118] 【化 12】

[0119]



[0120] 【化 13】

[0121]



[0122] (式中, Rf' 为 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{p1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}\text{CF}_2-$, p1、q1 是满足 $q1/p1 = 0.8 \sim 1.5$ 、 $q1+p1 = 5 \sim 80$ 的数。r1 各自为 2 ~ 100 的整数。)

[0123] 式 (5) 的含有末端不饱和基团的醇选自下述式,

[0124] $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$

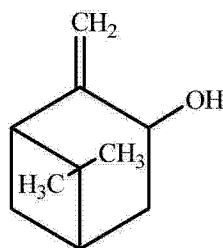
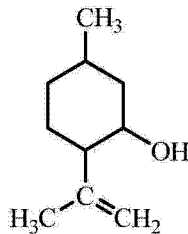
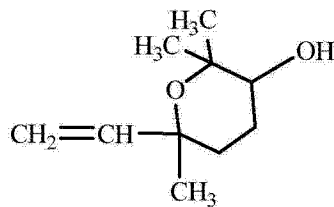
[0125] $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OC}_3\text{H}_6)_2-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$

[0126] $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OC}_3\text{H}_6)_4-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$

[0127] $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-(\text{OC}_3\text{H}_6)_9-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{OH}$

[0128] 【化 14】

[0129]



[0130] [9] 固化性组合物,其特征在于,包含 [1] ~ [6] 的任一项所述的含氟丙烯酸系化合物。

[0131] [10] 将 [9] 所述的固化性组合物在基材表面涂布并使其固化而成的基材。

[0132] 发明的效果

[0133] 本发明的含氟丙烯酸系化合物,由于显示稳定的溶解性,合成时的反应速度足够快,能够容易地合成,因此可作用于对热固化型树脂组合物赋予防污性的添加剂、或者对紫外线固化型树脂赋予防污性的防污添加剂等。

具体实施方式

[0134] 本发明的含氟丙烯酸系化合物由下述通式 (1) 或 (2) 表示。

[0135] 【化 15】

[0136] $[Rf^1-Z^1]_a-Q^1-[CH_2-CHR^1-Z^2-CHR^2-OR^3]_b$ (1)

[0137] $[R^3O-CHR^2-Z^2-CHR^1-CH_2]_b-Q^2-Z^1-Rf^2-Z^1-Q^2-[CH_2-CHR^1-Z^2-CHR^2-OR^3]_b$ (2)

[0138] 上述式 (1)、(2) 中, Rf^1 是由碳数 1 ~ 6 的全氟烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 1 价的全氟聚醚基, Rf^2 是由碳数 1 ~ 6 的全氟亚烷基和氧原子构成的分子量 400 ~ 20,000 的 2 价的全氟聚醚基, Rf^1 、 Rf^2 特别优选具有以下的碳数 1 ~ 3 的结构作为主要的重复单元。

[0139] $-CF_2O-$

[0140] $-CF_2CF_2O-$

[0141] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0142] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0143] 这些结构可以是任一个的均聚物、或者由多个结构组成的无规、嵌段聚合物。

[0144] 作为具有这样的结构的 Rf^1 的优选的例子,能够列举例如以下的结构。

[0145] $\text{CF}_3\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-$

[0146] (式中, p 为 0 ~ 400、优选地 0 ~ 200 的整数, q 为 0 ~ 170、优选地 0 ~ 100 的整数, $p+q$ 为 2 ~ 400、优选地 3 ~ 300 的整数。)

[0147] $\text{F}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_r-\text{CF}(\text{CF}_3)-$

[0148] (式中, r 为 1 ~ 120、优选地 1 ~ 80 的整数。)

[0149] $\text{F}[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]_s-\text{CF}_2\text{CF}_2-$

[0150] (式中, s 为 1 ~ 120、优选地 1 ~ 80 的整数。)

[0151] 此外, 作为 Rf^2 的优选的例子, 能够列举例如以下的结构。

[0152] $-\text{CF}_2\text{O}-(\text{CF}_2\text{O})_p-(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_q-\text{CF}_2-$

[0153] (式中, p 为 0 ~ 400、优选地 0 ~ 200 的整数, q 为 0 ~ 170、优选地 0 ~ 100 的整数, $p+q$ 为 2 ~ 400、优选地 3 ~ 300 的整数。)

[0154] $-\text{CF}(\text{CF}_3)-[\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)]_t-\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{O}-[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O}]_u-\text{CF}(\text{CF}_3)-$

[0155] (式中, $t+u$ 为 2 ~ 120、优选地 4 ~ 100 的整数。)

[0156] 对于这些 Rf^1 、 Rf^2 基团的分子量, 该结构部分的数均分子量分别包含在 400 ~ 20,000、优选地 800 ~ 10,000 的范围内即可, 对于其分子量分布无特别限定。应予说明, 本发明中, 分子量是由基于 $^1\text{H-NMR}$ 和 $^{19}\text{F-NMR}$ 的末端结构与主链结构的比率算出的数均分子量。

[0157] 上述 Rf^1 和 Rf^2 的键合端全部与 Z^1 结合。 Z^1 为碳数 1 ~ 20、优选地 2 ~ 16 的、可含氧原子、氮原子和硅原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构。作为 Z^1 的特别优选的结构, 可列举以下的结构。

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

[0159] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

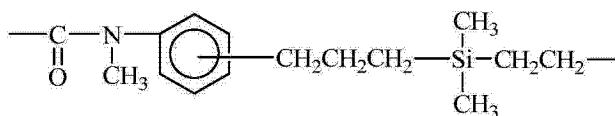
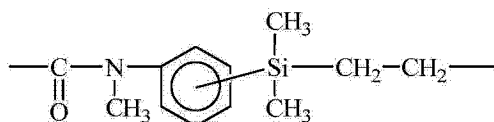
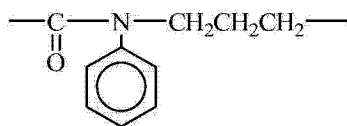
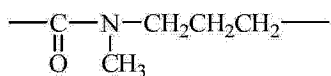
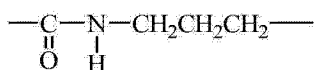
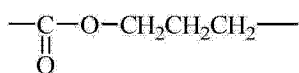
[0160] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0161] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$

[0162] $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0163] 【化 17】

[0164]



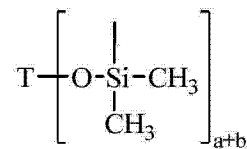
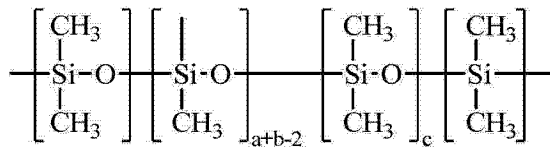
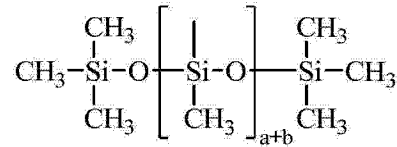
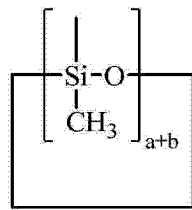
[0165] 上述式 (1)、(2) 中, a 和 b 各自独立地为 1 ~ 10 的整数, 优选为 1 ~ 8 的整数, 更优选为 1 ~ 4 的整数。

[0166] 上述式 (1) 中, Q^1 为包含至少 (a+b) 个硅原子的 (a+b) 价的连接基, 可形成环状结构。作为这样的 Q^1 的优选的实例, 可列举各自具有 (a+b) 个 Si 原子的硅氧烷结构、未取代或卤素取代的硅亚烷基结构、硅亚芳基结构或这些的 2 种以上的组合构成的 (a+b) 价的连接基。作为特别优选的结构, 具体地, 示出下述的结构。

[0167] 其中, a 和 b 与上述式 (1) 的 a、b 相同, 各自独立地为 1 ~ 10 的整数, 优选为 1 ~ 8 的整数, 更优选为 1 ~ 4 的整数。c 为 1 ~ 5 的整数, 优选为 3 ~ 5 的整数。各单元的排列是无规的, (a+b) 个的各单元等的键合端与用 [] 括起来的 a 个 Z^1 和 b 个 CH_2 中的任一个基团键合。

[0168] 【化 18】

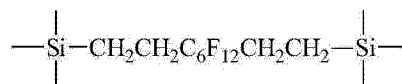
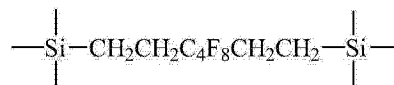
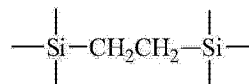
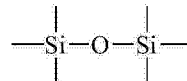
[0169]



[0170] 其中, T 为 (a+b) 价的连接基, 可例示例如以下的基团。

[0171] 【化 19】

[0172]

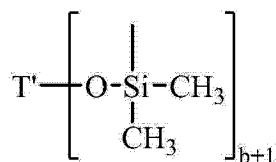
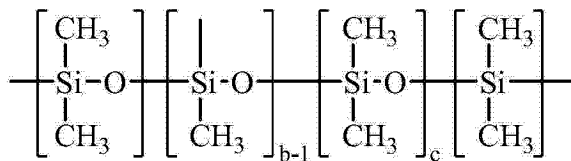
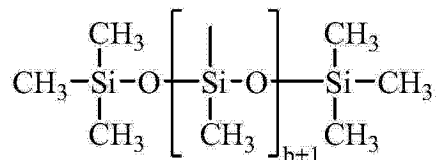
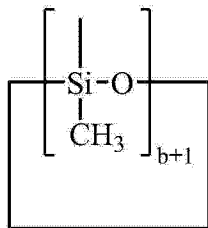


[0173] 上述式 (2) 中, Q^2 为包含至少 (b+1) 个硅原子的 (b+1) 价的连接基, 可形成环状结构。作为这样的 Q^2 的优选的实例, 可列举各自具有 (b+1) 个 Si 原子的硅氧烷结构、未取代或卤素取代的硅亚烷基结构、硅亚芳基结构或这些的 2 种以上的组合构成的 (b+1) 价的连接基。作为特别优选的结构, 具体地, 示出下述的结构。

[0174] 其中, b 与上述式 (2) 的 b 相同, 独立地为 1 ~ 10 的整数, 优选为 1 ~ 8 的整数, 更优选为 1 ~ 4 的整数。c 为 1 ~ 5 的整数, 优选为 1 ~ 3 的整数。各单元的排列是无规的, (b+1) 个的各单元等的键合端与 Z^1 和用 [] 括起来的 b 个 CH_2 的任一个基团键合。

[0175] 【化 20】

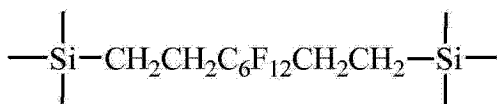
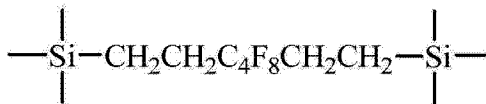
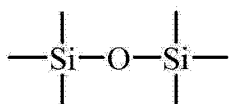
[0176]



[0177] 其中, T' 为 (b+1) 价的连接基, 可例示例如以下的基团。

[0178] 【化 21】

[0179]



[0180] 上述式 (1)、(2) 中, Z² 为碳数 1 ~ 200、优选地 2 ~ 80 的、可含氧原子和氮原子的 2 价的烃基, 中途可含环状结构。作为 Z² 的优选的结构, 能够列举以下的结构。

[0181] -CH₂CH₂-

[0182] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0183] $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

[0184] $-\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_4]_d[\text{OC}_3\text{H}_6]_e[\text{OC}_4\text{H}_8]_f-$

[0185] $-\text{CH}_2[\text{OC}_2\text{H}_4]_d[\text{OC}_3\text{H}_6]_e[\text{OC}_4\text{H}_8]_f\text{OCH}_2-$

[0186] 其中, d 为 $0 \sim 99$ 的整数, e 为 $0 \sim 66$ 的整数, f 为 $0 \sim 50$ 的整数, 合计满足碳数 200 以下即可。重复单元的排列, 与种类无关, 是无规的。此外, 各重复单元可以不是单体而是异构体的混合物。

[0187] 作为 Z^2 , 作为特别优选的结构, 可列举以下的结构, 其中, 优选 e 为 $1 \sim 30$ 的结构。

[0188] $-\text{CH}_2[\text{OC}_3\text{H}_6]_e\text{OCH}_2-$

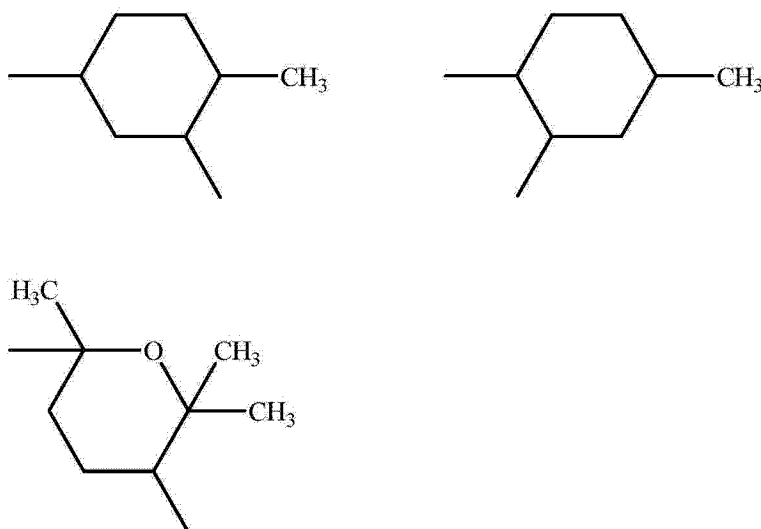
[0189] 上述式 (1)、(2) 中, R^1 为氢原子或碳数 $1 \sim 8$ 、优选地 $1 \sim 6$ 的 1 价的烃基, R^2 为碳数 $1 \sim 8$ 、优选地 $1 \sim 6$ 的 1 价的烃基, 作为 1 价的烃基, 具体地, 可列举甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、异丁基、叔丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等烷基、环己基等环烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等烯基、苯基、甲苯基、二甲苯基等芳基、苄基、苯基乙基等芳烷基等。作为 R^1 , 优选为氢原子和甲基, 作为 R^2 , 优选甲基。

[0190] 此外, Z^2 与 R^1 和 / 或 Z^2 与 R^2 可各自结合并与和 R^1 、 R^2 结合的碳原子一起形成环状结构, 此外, R^1 与 R^2 可结合并与各自结合的碳原子一起形成含 Z^2 的环状结构。

[0191] 作为 Z^2 与 R^1 或 Z^2 与 R^2 结合形成了环状结构的例子, 能够列举以下的结构。再有, 键合端与 OH 和 CHR^1 或 CHR^2 和 CH_2 键合。

[0192] 【化 22】

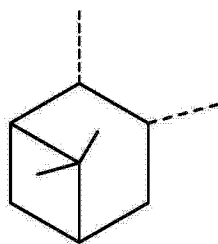
[0193]



[0194] 此外, 作为 R^1 与 R^2 结合并与各自结合的碳原子一起形成含 Z^2 的环状结构的例子, 可列举以下的结构。应予说明, 用虚线表示的键合端与 OH 和 CHR^1 或者 CHR^2 和 CH_2 结合。

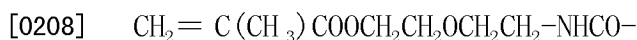
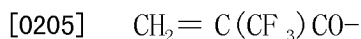
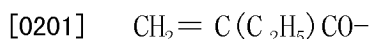
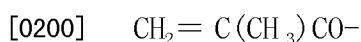
[0195] 【化 23】

[0196]



[0197] 上述式 (1)、(2) 中, R^3 各自独立地为氢原子、或者可含氧原子和氮原子的具有丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的 1 价有机基团。作为 1 价有机基团, 优选在末端具有至少 1 个、优选地 1 ~ 5 个丙烯酰基或 α 取代丙烯酰基的基团, 作为该取代基, 可列举甲基、乙基、F、 CF_3 、Cl、Br 等。此外, 在结构中途可具有酰胺键、醚键、酯键等。

[0198] 作为这样的结构, 能够列举例如以下的结构。



[0210] 其中, 特别优选为



[0213] 其中, R^3 的一部分可以是氢原子, 但不全部为氢原子, 在一分子中平均包含 1 个以上的上述丙烯酰基和 / 或 α 取代丙烯酰基。

[0214] 上述式 (1)、(2) 中的 $-Z^2-CHR^2-OR^3$ 所示的基团, 优选为下述式



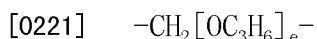
[0216] 所示的基团。

[0217] 其中, Z^3 为碳数 1 ~ 199、优选地 1 ~ 60 的、可含氧原子和氮原子的 2 价的烃基, 中途可形成环状结构, 此外, 邻接的 R^1 与 Z^3 可结合并与和 R^1 结合的碳原子一起形成环状结构。作为 Z^3 的优选的结构, 能够列举以下的结构。

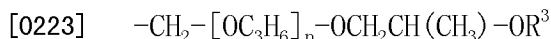


[0219] (式中, d、e、f 与上述相同。重复单元的排列, 与种类无关, 是无规的。此外, 各重复单元可以不是单体, 而是异构体的混合物。)

[0220] 作为 Z^3 , 作为特别优选的结构, 可列举以下的结构, 其中, 优选 e 为 1 ~ 30 的结构。



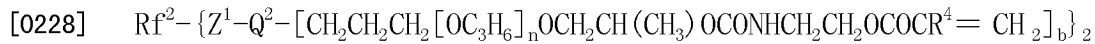
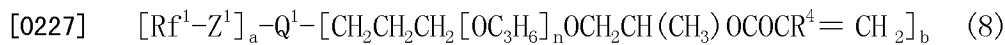
[0222] 此外, 通式 (1)、(2) 中的 $-Z^2-CHR^2-OR^3$ 所示的基团更优选为下述式



[0224] (其中, n 为 0 ~ 64、优选地 0 ~ 40、更优选地 1 ~ 30 的整数。) 所示的基团。

[0225] 作为上述式 (1)、(2) 所示的含氟丙烯酸系化合物, 优选下述通式 (8)、(9) 所示的化合物。

[0226] 【化 24】



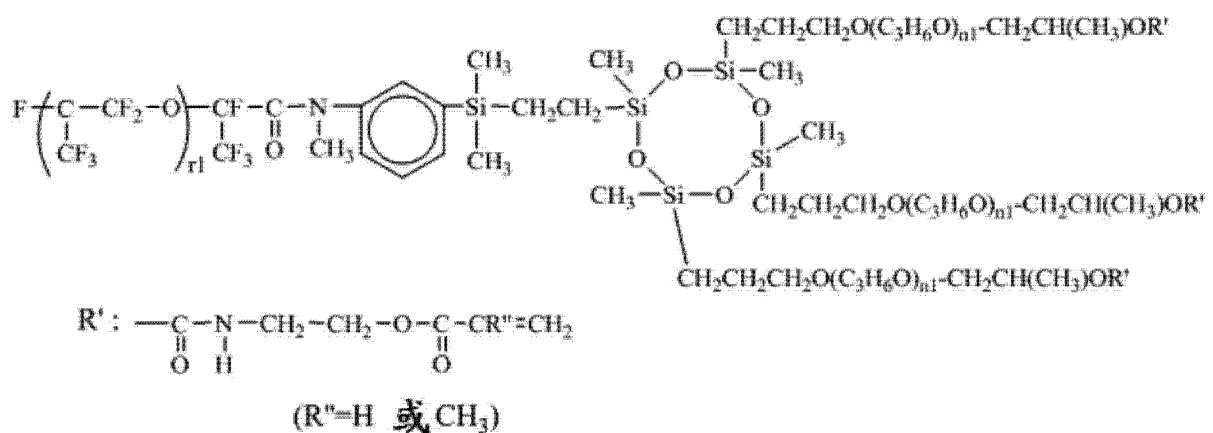
[0229] (9)

[0230] (式中, Rf^1 、 Rf^2 、 Q^1 、 Q^2 、 Z^1 、a、b、n 如上所述, R^4 为氢原子或甲基。)

[0231] 作为上述式 (1)、(2) 所示的含氟丙烯酸系化合物, 更具体地, 能够例示下述所示的化合物。

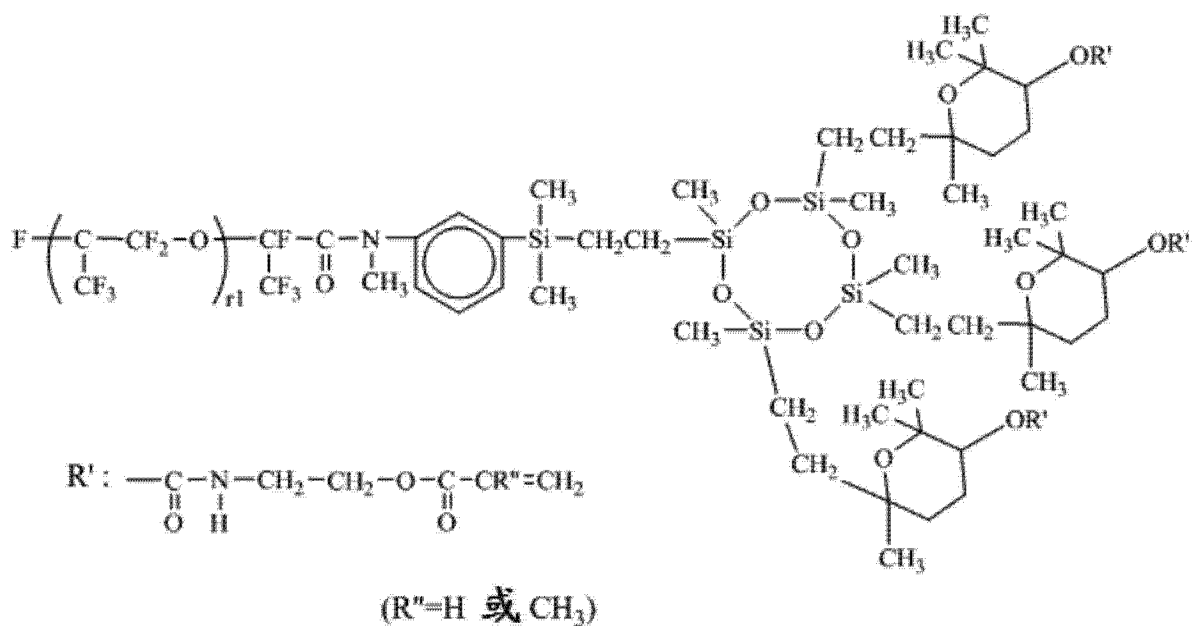
[0232] 【化 25】

[0233]



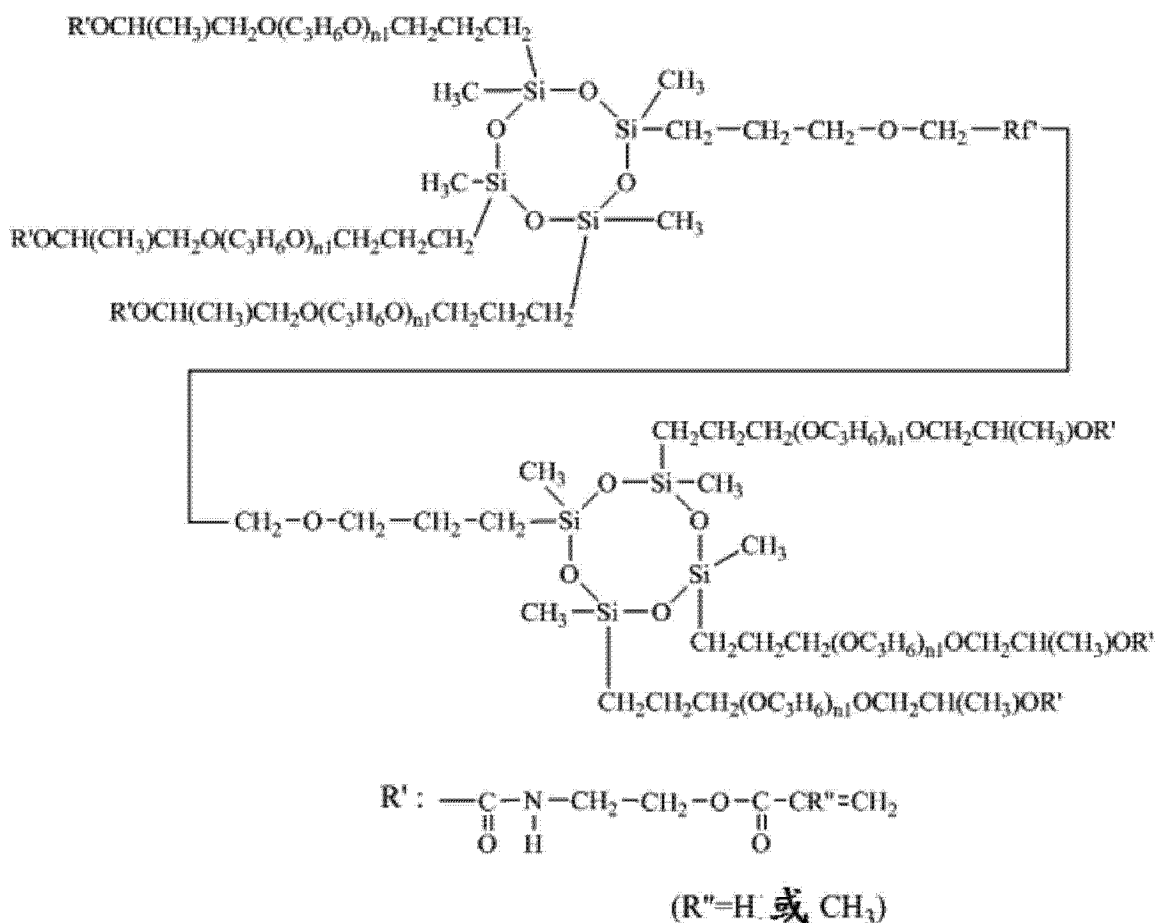
[0234] 【化 26】

[0235]



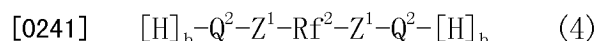
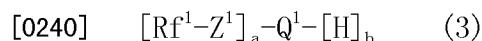
[0236] 【化 27】

[0237]



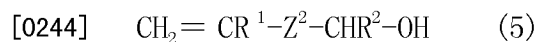
[0238] (式中, Rf' 为 $-\text{CF}_2\text{O}(\text{CF}_2\text{O})_{p1}(\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O})_{q1}\text{CF}_2-$, p1、q1 是满足 $q1/p1 = 0.8 \sim 1.5$ 、 $q1+p1 = 5 \sim 80$ 的数。r1 各自为 2 ~ 100、优选地 2 ~ 50 的整数。n1 各自独立地为 0 ~ 30、优选地 1 ~ 15 的整数。)

[0239] 这样的通式 (1) 或 (2) 所示的含氟丙烯酸系化合物, 对其合成法并无特别限制, 例如, 首先, 通过使下述通式 (3) 或 (4)



[0242] (式中, Rf¹、Rf²、Z¹、Q¹、Q²、a、b 与上述相同, 用 [] 括起来的 a 个 Z¹ 和 b 个 H 全部各自与 Q¹ 或 Q² 结构中的硅原子键合。)

[0243] 所示的具有多官能 Si-H 基团的氟聚醚化合物与下述通式 (5)



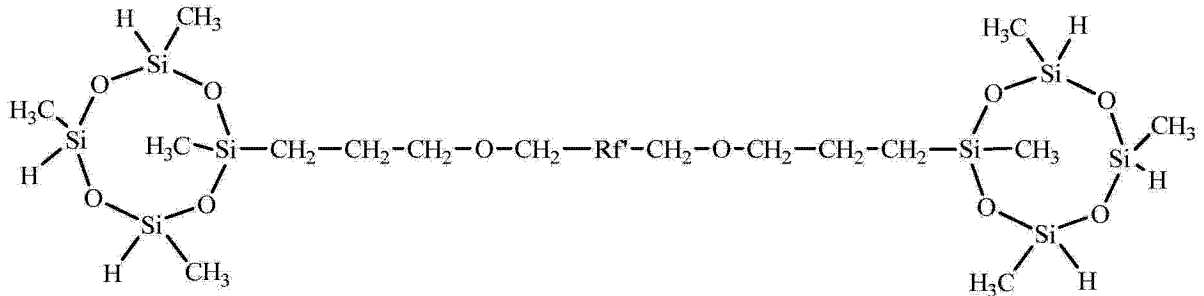
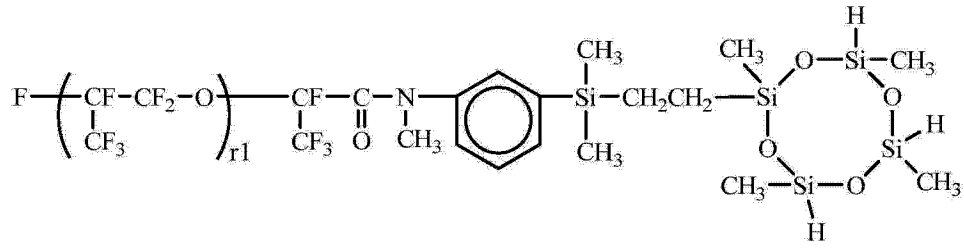
[0245] (式中, R¹、R²、Z² 与上述相同。)

[0246] 所示的含有末端不饱和基团的醇 (分子中具有烯基和仲醇的化合物) 进行氢化硅烷化反应, 从而能够得到作为中间体的含氟醇化合物。

[0247] 其中, 作为上述式 (3)、(4) 所示的具有多官能 Si-H 基团的氟聚醚化合物, 能够例示下述所示的化合物。

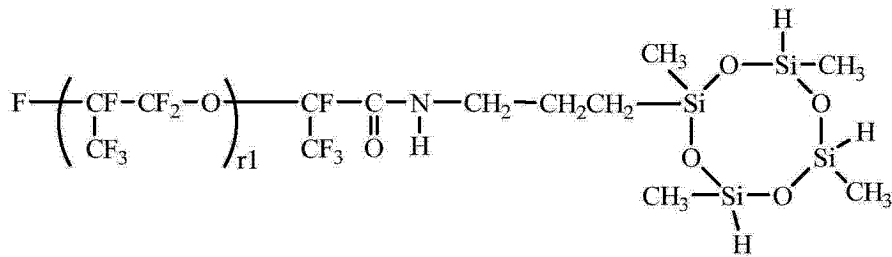
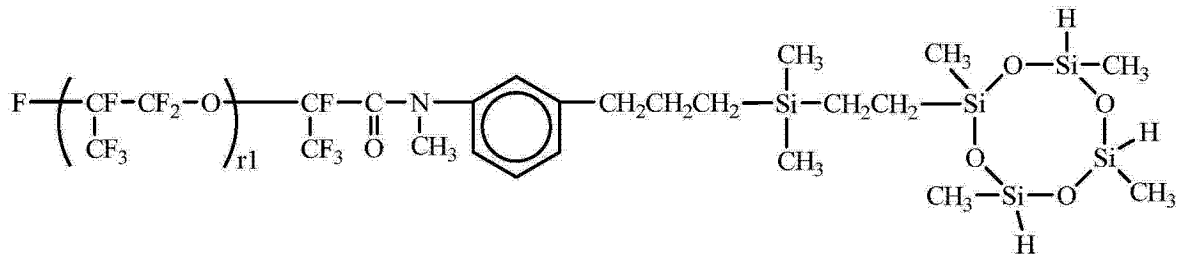
[0248] 【化 28】

[0249]



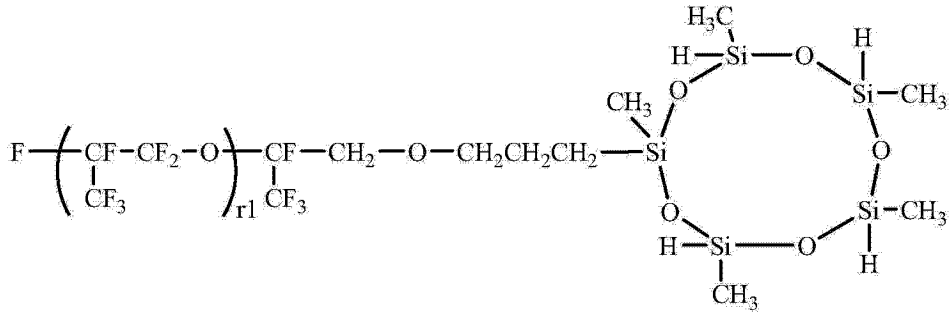
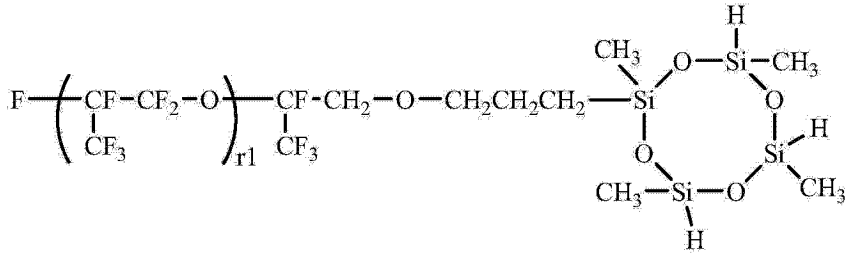
[0250] 【化 29】

[0251]



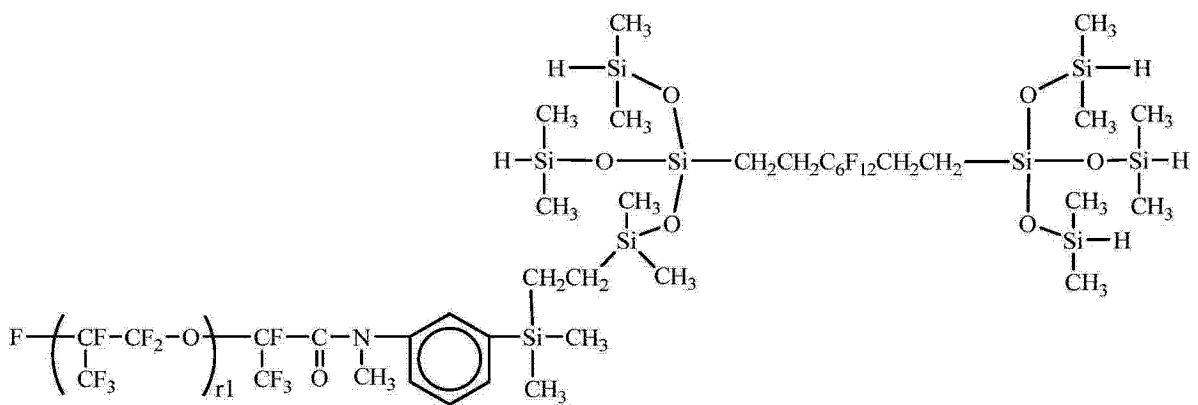
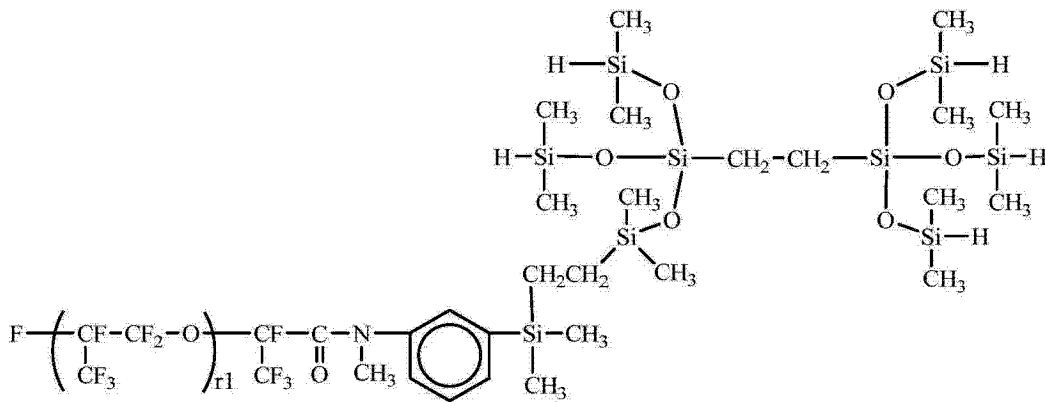
[0252] 【化 30】

[0253]



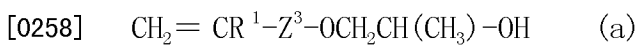
[0254] 【化 31】

[0255]



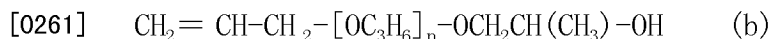
[0256] (式中, Rf', r1 与上述相同。)

[0257] 此外,作为上述式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇,能够例示下述通式(a)所示的醇。



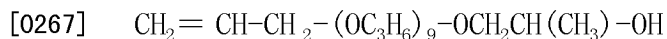
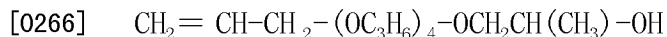
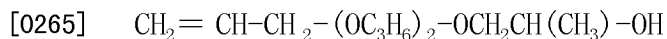
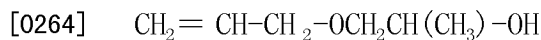
[0259] (式中, R¹, Z³与上述相同。)

[0260] 作为上述式 (a) 所示的含有末端不饱和基团的醇, 优选下述通式 (b) 所示的醇。



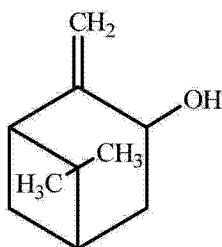
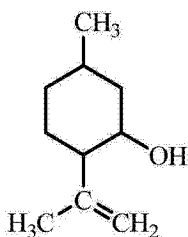
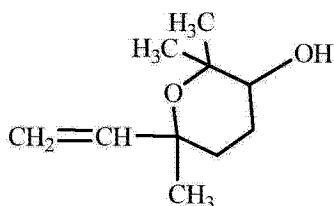
[0262] (式中, n 与上述相同。)

[0263] 作为上述式 (5) 所示的含有末端不饱和基团的醇, 具体地, 能够例示下述所示的醇。



[0268] 【化 32】

[0269]



[0270] 该氢化硅烷化(加成)反应, 优选地, 使式(3)或(4)所示的具有多官能 Si-H 基团的氟聚醚化合物和式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇混合, 在铂族金属系的加成反应催化剂存在下、反应温度 50 ~ 150°C、优选地 60 ~ 120°C 下进行反应 1 分钟 ~ 48 小时、特别地 10 分钟 ~ 12 小时。如果反应温度过低, 有时在反应没有充分地进行的情况下反应停止, 如果过高, 有时由于氢化硅烷化的反应热引起的温度上升, 不能控制反应, 发生突沸、原料的分解等。

[0271] 这种情况下, 由式(3)或(4)所示的具有多官能 Si-H 基团的氟聚醚化合物与由式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇的反应比例, 相对于由式(3)或(4)所示的具有多官能 Si-H 基团的氟聚醚化合物的用 [] 括起来的 H 的总摩尔数, 优选使用 0.5 ~ 5.0 倍摩尔、特别地 0.9 ~ 2.0 倍摩尔的由式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇的末端不饱和基团而使其反应。由式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇如果与其相比过少, 则难以得到具有高溶解性的含氟醇化合物, 如果在其以上而过多, 反应溶液的均一性降低, 反应速度变得不稳

定,而且反应后进行式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇的除去时在只增加剩余的未反应的醇的程度上严格地控制加热、减压、提取等条件。

[0272] 加成反应催化剂能够使用例如包含铂、铑或钯等铂族金属的化合物。其中优选包含铂的化合物,能够使用六氯铂(IV)酸六水合物、铂羰基乙烯基甲基络合物、铂-二乙烯基四甲基二硅氧烷络合物、铂-环乙烯基甲基硅氧烷络合物、铂-辛醛/辛醇络合物、或者负载于活性炭的铂。

[0273] 加成反应催化剂的配合量,相对于由式(3)或(4)所示的具有多官能Si-H基团的氟聚醚化合物,优选所含的金属量为0.1~5,000质量ppm,更优选为1~1,000质量ppm。

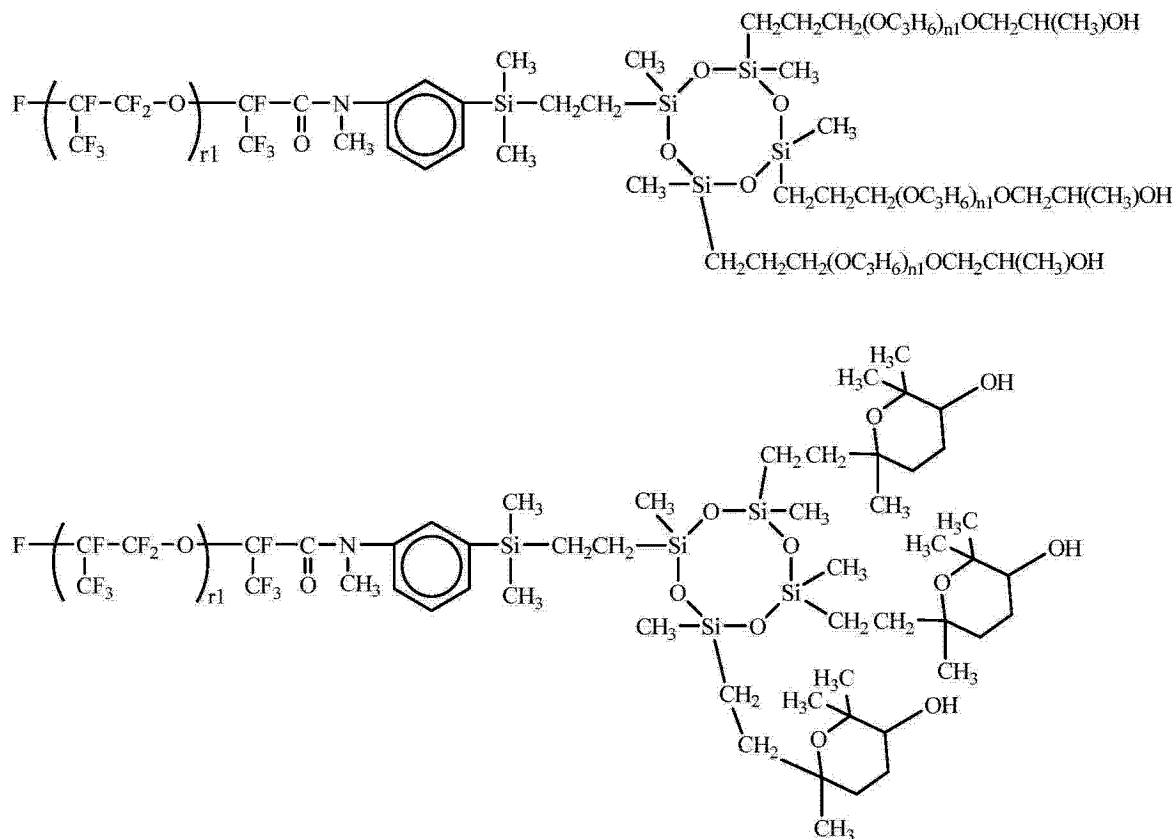
[0274] 上述的加成反应即使不存在溶剂也能够实施,但根据需要可用溶剂稀释。此时,稀释溶剂能够利用甲苯、二甲苯、异辛烷等一般广泛使用的有机溶剂,优选沸点在目标的反应温度以上,并且不阻碍反应,反应后生成的式(1)或(2)的化合物在上述反应温度下可溶。作为这样的溶剂,优选例如六氟间二甲苯、三氟甲基苯等氟改性芳香族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等部分氟改性的溶剂,特别优选六氟间二甲苯。

[0275] 使用溶剂的情况下,其使用量,相对于由式(3)或(4)所示的具有多官能Si-H基团的氟聚醚化合物100质量份,优选为5~2,000质量份,更优选为50~500质量份。如果比其少,溶剂产生的稀释的效果弱,如果多,稀释过度升高,有时招致反应速度的降低。

[0276] 反应结束后,优选采用减压馏除、提取、吸附等公知的方法将未反应的式(5)所示的含有末端不饱和基团的醇、稀释溶剂除去,但含有这些的反应混合物也能直接在接下来的反应中使用。

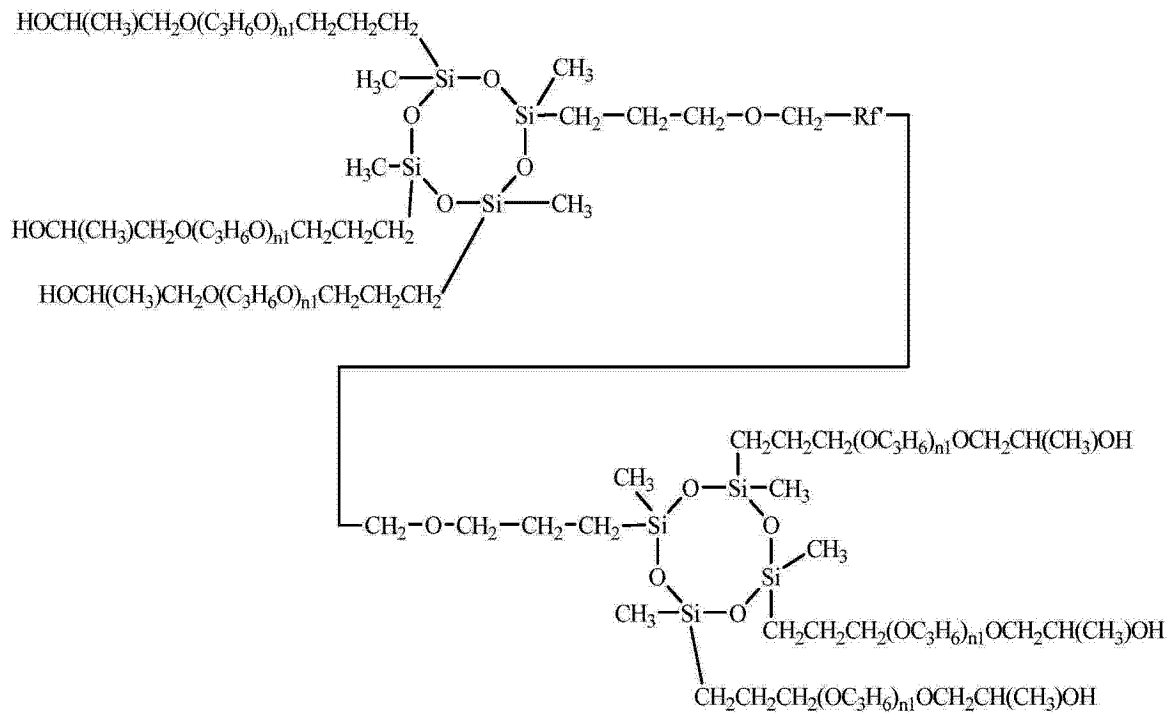
[0277] 作为这样得到的含氟醇化合物,能够例示下述所示的化合物。【化33】

[0278]



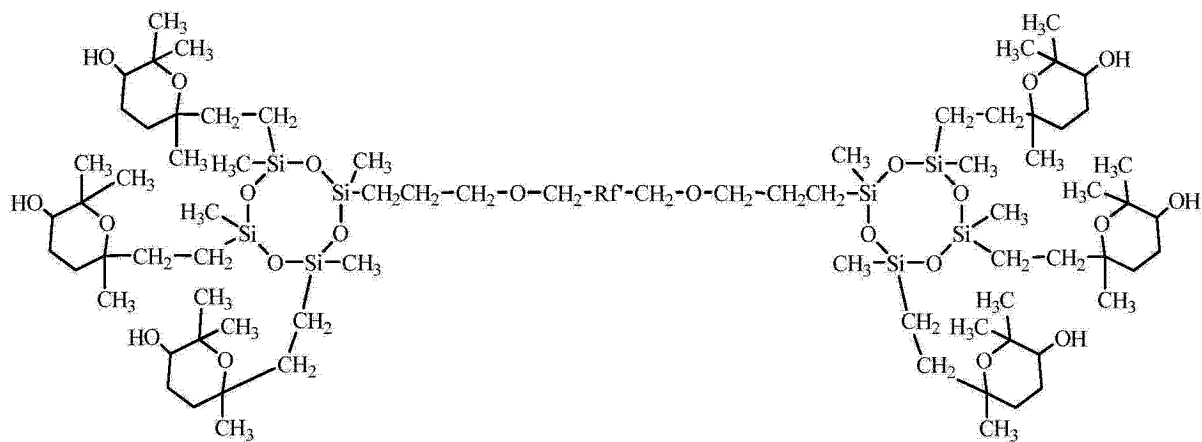
[0279] 【化 34】

[0280]



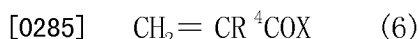
[0281] 【化 35】

[0282]



[0283] (式中, r1、n1、Rf' 与上述相同。)

[0284] 接下来,通过在上述得到的含氟醇化合物中导入丙烯酰基,能够得到含氟丙烯酸系化合物。作为将丙烯酰基导入含氟醇化合物的方法,一个可列举与下述式(6)所示的丙烯酰卤反应而形成酯的方法,另一个可列举与下述式(7)所示的含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物反应的方法,采用这些方法,能够得到本发明的目标的含氟丙烯酸系化合物。

[0287] (式中, R⁴为氢原子或甲基, X 为氟原子、氯原子、溴原子等卤素原子。)

[0288] 其中,作为式(6)所示的丙烯酰卤,可列举下述所示的化合物。



[0290] $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COX}$

[0291] (式中, X 与上述相同。)

[0292] 特别优选丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯。

[0293] 此外, 作为式 (7) 所示的含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物, 可列举下述所示的化合物。

[0294] $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{-N} = \text{C} = \text{O}$

[0295] $\text{CH}_2 = \text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{-N} = \text{C} = \text{O}$

[0296] 这些丙烯酰卤或含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物, 可相对于含氟醇化合物的羟基量的合计, 装入等摩尔以上而使其反应, 使全部羟基反应, 也可相对于含氟醇化合物 1 摩尔, 平均导入 1 摩尔以上的丙烯酰基, 可通过使羟基过量, 不使未反应的丙烯酰卤或含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物残留。具体地, 将反应系中的含氟醇化合物量记为 x 摩尔, 将含氟醇化合物的羟基量的合计记为 y 摩尔时, 优选丙烯酰卤或含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物为 x 摩尔以上 2y 摩尔以下, 特别优选为 0.6y 摩尔以上 1.3y 摩尔以下。比 0.6y 摩尔少的情形下, 没有全部导入丙烯酰基的含氟醇化合物残存的可能性升高, 有可能生成物的溶解性降低。如果比 1.3y 摩尔多, 未反应的丙烯酰卤或含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物的残留去除变得困难。

[0297] 这些反应, 可根据需要用适当的溶剂稀释而进行反应。作为这样的溶剂, 只要是不与含氟醇化合物的羟基、丙烯酰卤的卤素原子、含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物的异氰酸酯基反应的溶剂, 则能够无特别限制地使用, 具体地, 可列举甲苯、二甲苯、异辛烷等烃系溶剂、四氢呋喃、二异丙基醚、二丁基醚等醚系溶剂、丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮系溶剂、六氟间二甲苯、三氟甲基苯等氟改性芳香族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等。该溶剂可在反应后采用减压馏除等公知的方法除去, 也可原样地作为稀释溶液在目标用途中使用。

[0298] 此外, 反应时, 可根据需要添加阻聚剂。作为阻聚剂, 并无特别限制, 能够使用通常用作丙烯酸系化合物的阻聚剂的阻聚剂。具体地, 可列举氢醌、氢醌单甲基醚、4-叔丁基儿茶酚、二丁基羟基甲苯等。

[0299] 使含氟醇化合物与丙烯酰卤反应的情形下, 特别优选使丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯反应, 生成酯。该酯生成反应, 边将上述反应中间体(含氟醇化合物)、受酸剂混合搅拌边将丙烯酰卤滴入而进行。受酸剂能够使用三乙基胺、吡啶、脲等。

[0300] 对于滴入, 将反应混合物的温度维持在 $0 \sim 35^\circ\text{C}$, 历时 $20 \sim 60$ 分钟而进行。然后, 进一步持续搅拌 30 分钟 \sim 10 小时。反应结束后, 通过将未反应的丙烯酰卤、由反应生成的盐和反应溶剂等采用馏除、吸附、过滤洗净等方法除去, 能够得到本发明的含氟丙烯酸系化合物。

[0301] 此外, 反应停止时, 可向体系内添加甲醇、乙醇等醇化合物, 将未反应的丙烯酰卤酯化。生成的丙烯酸酯类能够采用与未反应的丙烯酰卤除去同样的方法除去, 也能够残存的情况下使用。

[0302] 含氟醇化合物与含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物的反应的情况下, 将含氟醇化合物和含有丙烯酰基的异氰酸酯化合物根据需要进行与溶剂一起搅拌, 进行反应。

[0303] 该反应中, 为了增加反应的速度, 可添加适当的催化剂。作为催化剂, 可例示例

如二醋酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二醋酸二辛基锡、二月桂酸二辛基锡、二辛酸二辛基锡、二辛酸亚锡等烷基锡酯化合物、四异丙氧基钛、四正丁氧基钛、四(2-乙基己氧基)钛、二丙氧基双(乙酰丙酮)钛、异丙氧基辛二醇钛等钛酸酯或钛螯合物化合物、四乙酰丙酮锆、三丁氧基单乙酰丙酮锆、单丁氧基乙酰丙酮双(乙酰乙酸乙酯)锆、二丁氧基双(乙酰乙酸乙酯)锆、四乙酰丙酮锆、锆螯合物化合物等。这些并不限于其1种,能够作为2种或其以上的混合物使用,特别优选对环境的影响低的钛化合物、锆化合物的使用。

[0304] 通过相对于反应物总质量,加入0.01~2质量%、优选地0.05~1质量%的这些催化剂,能够使反应速度增加。反应在0~120℃、优选地10~70℃的温度下进行1分钟~500小时、优选地10分钟~48小时。如果反应温度过低,有时反应速度过度变慢,如果反应温度过高,有可能作为副反应发生丙烯酰基的聚合。

[0305] 反应结束后,通过将未反应的异氰酸酯化合物和反应溶剂等采用馏除、吸附、过滤洗净等方法除去,能够得到本发明的含氟丙烯酸系化合物。

[0306] 此外,反应停止时,可向体系内添加甲醇、乙醇等醇化合物,与未反应的异氰酸酯化合物形成尿烷键。生成的尿烷丙烯酸酯类能够采用与未反应的异氰酸酯化合物同样的方法除去,也能够残存的情况下使用。

[0307] 本发明的另一方式的实施方案是包含如以上那样的得到的含氟丙烯酸系化合物(A)的固化性组合物,作为该固化性组合物,特别地,优选利用活性能量线而固化。(A)成分也可单独地使其固化,例如,通过与(A)成分以外的活性能量线固化性成分(B)配合,能够在维持硬度等作为(B)成分的固化物的特性的情况下,在表面上给予(A)成分产生的优异的防污特性。

[0308] 本发明中适宜使用的(B)成分的活性能量线固化性成分,只要能够与(A)成分混合、固化,能够使用任何成分,特别优选为丙烯酸酯类,可列举例如包含1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸环氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、异氰脲酸E0改性三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、磷酸三(甲基)丙烯酰氧基乙酯、邻苯二甲酸氢-(2,2,2-三-(甲基)丙烯酰氧基甲基)乙酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨醇六(甲基)丙烯酸酯等2~6官能的(甲基)丙烯酸系化合物、这些(甲基)丙烯酸系化合物的环氧乙烷、环氧丙烷、表氯醇、脂肪酸、烷基改性品、使环氧树脂与丙烯酸加成得到的环氧丙烯酸酯类、和在丙烯酸酯共聚物的侧链导入了(甲基)丙烯酰基的共聚物等的成分。

[0309] 此外,也能够使用尿烷丙烯酸酯类、使具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与多异氰酸酯反应而得到的产物、使多异氰酸酯和末端二醇的聚酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的产物、使过量的二异氰酸酯与多元醇反应而得到的多异氰酸酯与具有羟基的(甲基)丙烯酸酯反应而得到的产物。其中,优选使从(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、甲基丙烯酸2-羟基-3-丙烯酰氧基丙酯和季戊四醇三丙烯酸酯中选择的具有羟基的(甲基)丙烯酸酯与从六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二甲苯二异氰酸酯和二苯基甲烷二异氰酸酯中选择的二异氰酸酯反应而成的尿烷丙烯酸酯类。上述化合物可单独使用,也可

将 2 种以上并用。此外,为了调节组合物的物性,可配合 1 官能的丙烯酸酯类。

[0310] 此外,本发明的固化性组合物,通过含有光聚合引发剂作为 (C) 成分,能够成为利用紫外线固化的固化性组合物。

[0311] (C) 成分的光聚合引发剂,只要是能够通过紫外线照射使丙烯酸系化合物固化,则并无特别限定,优选地,可列举例如苯乙酮、二苯甲酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(邻-苯甲酰基氧)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-1-(0-乙酰基氧)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基-丙酰基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮等,可单独使用,也可将 2 种以上并用。

[0312] 本发明的固化性组合物中,各成分的配合量,可根据所需的防水性、防油性、组合物的溶解性、固化条件等适当决定,对 (A) 成分、(B) 成分、(C) 成分的配合比率并无特别限制,例如,(B) 成分的配合量,相对于 (A) 成分 100 质量份,优选 1 ~ 10,000 质量份,更优选为 5 ~ 1,000 质量份,特别优选为 10 ~ 200 质量份。此外,使用 (C) 成分的情形下,(C) 成分的配合量,将 (A) 成分、(B) 成分的合计量计为 100 质量份时,优选 0.1 ~ 10 质量份,特别优选为 0.5 ~ 5 质量份。

[0313] 再有,配合了上述 (B) 成分和 (C) 成分的硬涂剂已由各公司销售各种产品。本发明的固化性组合物可以是在这样的市售品的硬涂剂中添加了 (A) 成分的产物。作为市售品的硬涂剂,可列举例如荒川化学工业(株)“ビームセット”、大桥化学工业(株)“ユービック”、オリジン电气(株)“UV コート”、カシュー(株)“カシュー UV”、JSR(株)“デソライト”、大日精化工业(株)“セイカビーム”、日本合成化学(株)“紫光”、藤仓化成(株)“フジハード”、三菱レイヨン(株)“ダイヤビーム”、武藏涂料(株)“ウルトラバイン”等。

[0314] [其他添加剂]

[0315] 本发明的固化性组合物中,此外,根据目的,也能够配合有机溶剂、阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂和填料等。此外,即使是如上所述使用市售品的硬涂剂的情况下,也能够根据目的配合有机溶剂、阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂和填料等。

[0316] 作为有机溶剂,可列举 1-丙醇、2-丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、叔丁醇、双丙酮醇等醇类;甲基丙基酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环己酮等酮类;二丙基醚、二丁基醚、茴香醚、二噁烷、乙二醇单乙基醚、乙二醇单丁基醚、丙二醇单甲基醚、丙二醇单甲基醚乙酸酯等醚类;醋酸丙酯、醋酸丁酯、醋酸环己酯等酯类等。上述溶剂可单独使用 1 种,也可将 2 种以上混合使用。

[0317] 对溶剂的使用量并无特别限制,相对于 (A) ~ (C) 成分的合计 100 质量份,优选 50 ~ 10,000 质量份,特别优选 100 ~ 1,000 质量份。

[0318] 此外,作为阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂和填料,能够无特别限制地在不损害本发明的目的的范围内使用公知的物质。

[0319] 对本发明的固化性组合物的固化方法并无特别限定,例如,含有(B)成分的情况下,能够采用活性能量线使其固化,还含有(C)成分的光聚合引发剂的情况下,能够采用紫外线使其固化。

[0320] 如以上所述,如果是本发明的固化性组合物,则成为硬涂层组合物的固化性成分与含氟丙烯酸系化合物的相容性良好、能够利用紫外线等活性能量线固化、能够形成防污性、耐擦伤性优异的固化树脂层的固化性组合物。

[0321] 此外,本发明中,提供将上述的本发明的固化性组合物在表面涂布并使其固化的基材。如上所述,如果使用本发明的固化性组合物,能够在基材的表面形成具有优异的表面特性的固化被膜(固化树脂层)。特别地,可用于对丙烯酸系硬涂层的表面赋予防水性、防油性、防污性。由此,能够对基材给予指纹、皮脂、汗等人脂、化妆品等产生的沾污难以附着,并且擦除性也优异的硬涂层表面。因此,本发明的固化性组合物能够提供对于有可能人体接触、被人脂、化妆品等沾污的基材(物品)的表面的涂装膜或保护膜。

[0322] 使用本发明的固化性组合物形成的固化被膜(固化树脂层)可用作平板型计算机、笔记本 PC、移动电话·智能手机等便携(通信)信息终端、数字媒体播放器、电子书等用人的手携带的各种设备的壳体、手表型·眼镜型可穿戴计算机;液晶显示器、等离子体显示器、有机 EL(电致发光)显示器、背面投写型显示器、荧光显示管(VFD)、场致发射投影显示器、CRT、给体系显示器等各种平板显示器和 TV 的画面等的显示操作设备表面、汽车的外装、钢琴、家具的光泽表面、大理石等建筑用石材表面、厕所、澡盆、洗面台等围绕水的装饰建材、艺术品展示用保护玻璃、橱窗、陈列柜、相框用封面、手表、汽车窗用玻璃、列车、航空器等的窗玻璃、汽车前照灯、尾灯等透明的玻璃制或透明的塑料制(丙烯酸系、聚碳酸酯等)部件、各种反射镜部件等的涂装膜和表面保护膜。

[0323] 特别地,可用作触摸板显示器等具有用人的手指或手掌进行画面上的操作的显示输入装置的各种设备,例如平板型计算机、笔记本 PC、移动电话、便携(通信)信息终端、数字媒体播放器、电子书、数字相框、游戏机、数码相机、数码摄像机、汽车用等的导航装置、现金自动存取装置、现金自动支付机、自动售货机、数字标识(电子广告牌)、安全系统终端、POS 终端、遥控器等各种控制器、车载装置用面板开关等显示输入装置等的表面保护膜。

[0324] 此外,由本发明的固化性组合物形成的固化被膜也可用作光磁盘、光盘等光记录介质;眼镜透镜、棱镜、透镜片、表膜、偏振片、光学滤波器、双凸透镜、菲涅耳透镜、减反射膜、光纤、光耦合器等光学部件·光器件的表面保护被膜。

[0325] 实施例

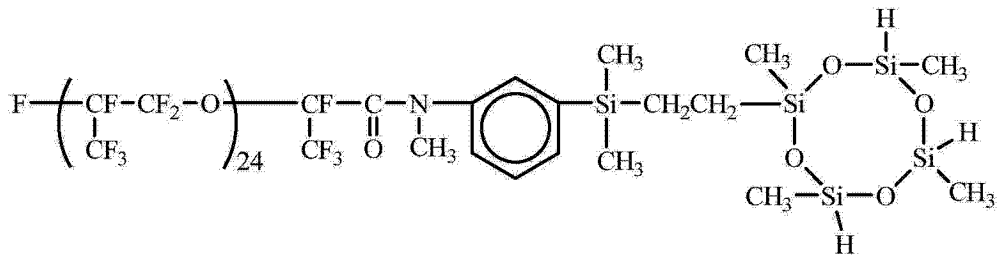
[0326] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不受下述的实施例限制。

[0327] [合成例 1]

[0328] 在具有回流装置和搅拌装置的 1L 四口烧瓶中装入下述式

[0329] 【化 36】

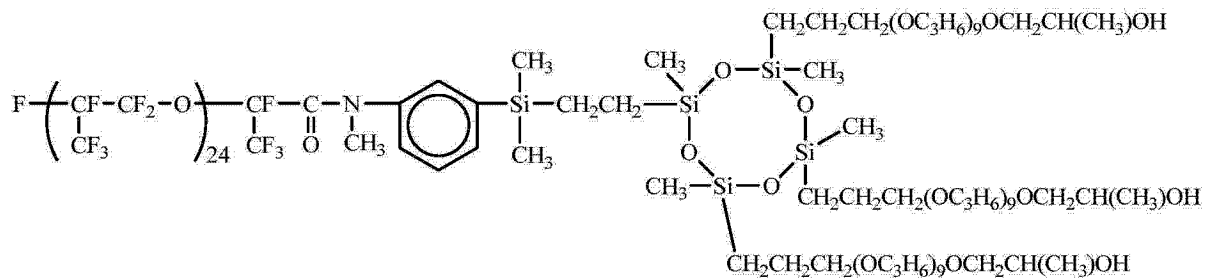
[0330]



[0331] 所示的化合物 (I) 200g (Si-H 值 0.00061mol/g)、聚丙二醇的单末端烯丙基醚 (日本油脂 (株) 制ユニルーブ MA-35、分子量 639、仲醇的含有率 100%) 89g (烯丙基量 0.0016mol/g)、六氟间二甲苯 300g, 在氮气氛下加热搅拌直至 90°C。向其中投入铂/1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷络合物的甲苯溶液 0.442g (以 Pt 单质计, 含有 1.1×10^{-6} mol), 在将内温维持在 90°C 以上的状态下继续搅拌 4 小时, 采用 $^1\text{H-NMR}$ 确认来自原料的烯丙基、Si-H 基团的峰消失了。接下来, 在具有搅拌装置的 5L 的烧瓶中装入己烷 3L, 边搅拌边滴入冷却到室温的上述反应溶液, 进而搅拌 1 小时。搅拌停止后, 静置 2 小时, 将上层的己烷层用倾析除去, 用蒸发器从得到的沉淀物将残存的溶剂除去, 得到了半透明淡黄色高粘稠液体的由下述式所示的化合物 (II) 272g。

[0332] 【化 37】

[0333]



[0334] 将化合物 (II) 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移示于表 1。

[0335] [表 1]

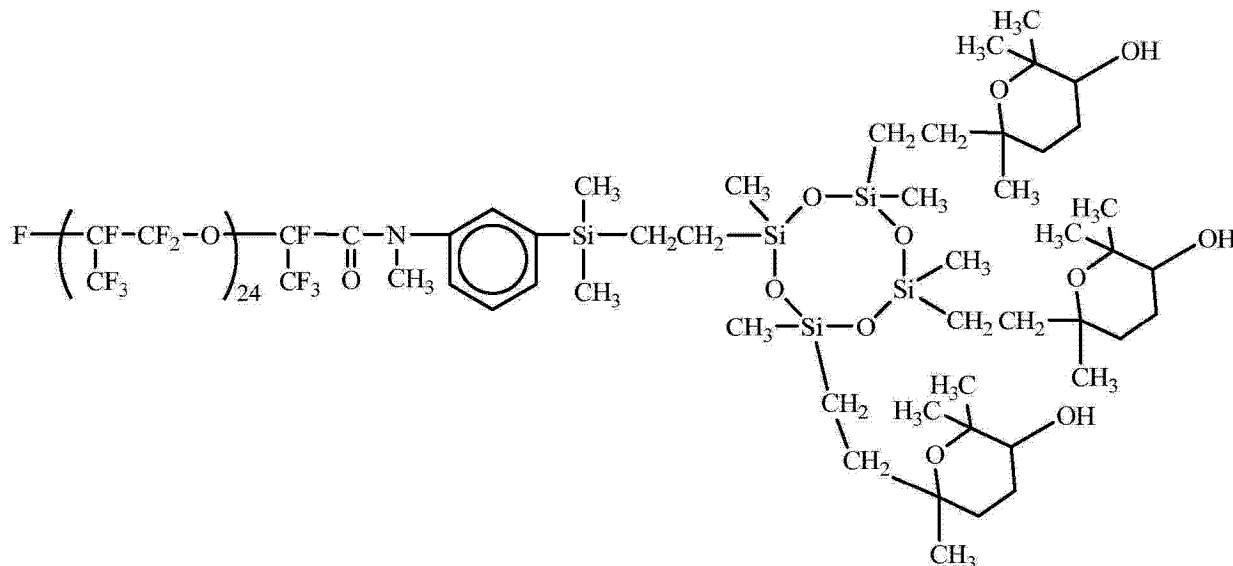
[0336]

位移 (TMS 基准)	
0~0.1 ppm	-O-Si- <u>CH₃</u> 12H
0.1~0.3 ppm	-Si- <u>CH₂</u> -CH ₂ -CH ₂ -O- 6H
0.3~0.7 ppm	-Si- <u>CH₂</u> - <u>CH₂</u> -Si- 4H CH ₃ -Si- <u>CH₃</u> 6H
0.7~1.9 ppm	-CH- <u>CH₃</u> 90H -Si-CH ₂ - <u>CH₂</u> -CH ₂ -O- 12H
2.9~4.2 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ - <u>CH₂</u> -O- 6H -CH ₂ - <u>CH</u> -CH ₃ 30H - <u>CH₂</u> -CH-CH ₃ 60H -N- <u>CH₃</u> 3H -OH 3H
6.3~7.6 ppm	- <u>Ph</u> - 4H

[0337] [合成例 2]

[0338] 除了代替ユニルーブ MA-35 而使用了リナロールオキシド(ピラノイド)(3-羟基-2,2,6-三甲基-6-乙烯基四氢吡喃)22g 以外,与实施例 1 同样地,得到了半透明淡黄色高粘稠液体的由下述式所示的化合物(III)201g。

[0339]



[0340] 将化合物(III)的¹H-NMR 化学位移示于表 2。

[0341] [表 2]

[0342]

位移 (TMS 标准)	
0~0.1 ppm	-O-Si- <u>CH₃</u> 12H
0.1~0.3 ppm	-Si- <u>CH₂</u> -CH ₂ -C- 6H
0.3~0.7 ppm	-Si- <u>CH₂</u> - <u>CH₂</u> -Si- 4H <u>CH₃</u> -Si- <u>CH₃</u> 6H
0.8~1.9 ppm	-C- <u>CH₃</u> 27H -Si- <u>CH₂</u> - <u>CH₂</u> -C- 6H -C- <u>CH₂</u> - <u>CH₂</u> -C- 12H -CH- <u>OH</u> 3H
3.1~3.6 ppm	-N- <u>CH₃</u> 3H -CH- <u>OH</u> 3H
6.3~7.6 ppm	- <u>Ph</u> - 4H

[0343] [合成例 3]

[0344] 在干燥氮气氛下,在具有回流装置和搅拌装置的 2,000mL 三口烧瓶中投入下述式

[0345] $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{Rf}'-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CH}_2$

[0346] $\text{Rf}' : -\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_q(\text{OCF}_2)_p\text{OCF}_2-$

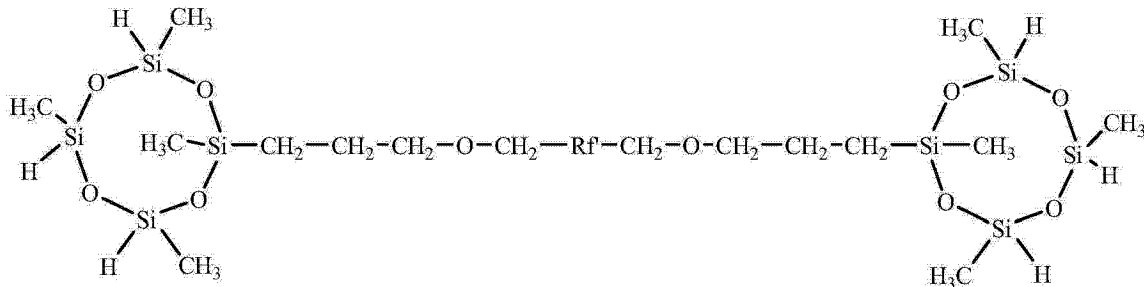
[0347] ($q/p = 0.9, p+q \approx 45$)

[0348] 所示的全氟聚醚 500g[0.125mol] 和六氟间二甲苯 700g、和四甲基环四硅氧烷 361g[1.50mol],边搅拌边加热到 90℃。向其中投入铂 /1,3-二乙烯基-四甲基二硅氧烷

络合物的甲苯溶液 0.442g(以 Pt 单质计,含有 1.1×10^{-6} mol),在将内温维持在 90°C 以上的状态下继续搅拌 4 小时。用 $^1\text{H-NMR}$ 确认原料的烯丙基消失后,将溶剂和过量的四甲基环四硅氧烷减压蒸馏。然后,进行活性炭处理,得到了由下述式所示的无色透明的液状化合物 (IV) 498g。

[0349] 【化 39】

[0350]



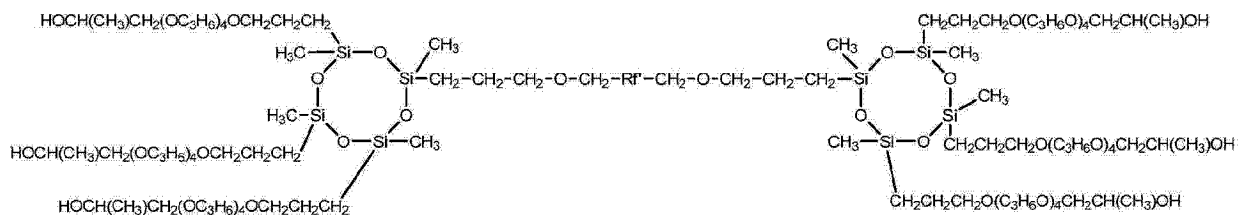
[0351] $\text{Rf}' : -\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_q(\text{OCF}_2)_p\text{OCF}_2-$

[0352] ($q/p = 0.9, p+q \approx 45$)

[0353] 在干燥空气气氛下,相对于上述得到的化合物 (IV) 50.0g[Si-H 基团量 0.0669mol],将具有仲醇末端的五丙二醇单烯丙基醚 27.5g[0.0789mol]、六氟间二甲苯 50.0g、和氯铂酸/乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 0.0442g(以 Pt 单体计,含有 1.1×10^{-7} mol) 混合,在 100°C 下搅拌 4 小时。用 $^1\text{H-NMR}$ 和 IR 确认 Si-H 基团消失后,将反应溶液冷却到室温。接下来,在具有搅拌装置的 2L 的烧瓶中装入己烷 500mL,边搅拌边滴入冷却到室温的上述反应溶液,再搅拌 1 小时。搅拌停止后静置 2 小时,将上层的己烷层用倾析除去,用蒸发器从得到的沉淀物将残存的溶剂除去,得到了半透明淡黄色高粘稠液体的由下述式所示的化合物 (V) 45.1g。

[0354] 【化 40】

[0355]



[0356] $\text{Rf}' : -\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_q(\text{OCF}_2)_p\text{OCF}_2-$

[0357] ($q/p = 0.9, p+q \approx 45$)

[0358] 将化合物 (V) 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移示于表 3。

[0359] [表 3]

[0360]

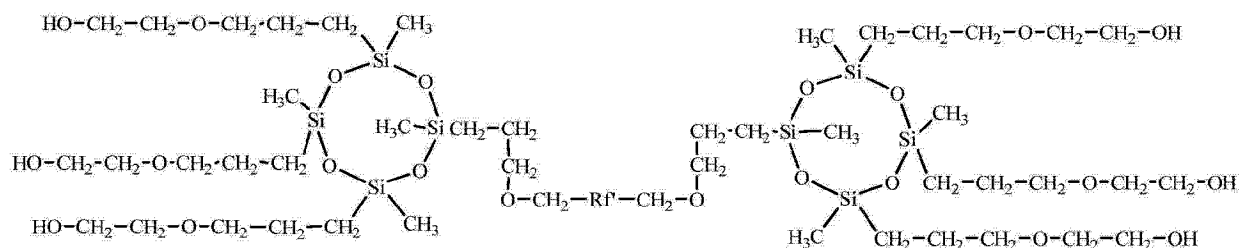
位移 (TMS 标准)	
0~0.2 ppm	-O-Si- <u>CH₃</u> 24H
0.4~0.7 ppm	-Si- <u>CH₂</u> -CH ₂ -CH ₂ -O- 16H
1.0~1.3 ppm	-CH- <u>CH₃</u> 90H
1.5~1.8 ppm	-Si-CH ₂ - <u>CH₂</u> -CH ₂ -O- 16H
3.1~4.0 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ - <u>CH₂</u> -O-CH ₂ - 16H
	-CH ₂ - <u>CH</u> -CH ₃ 30H
	- <u>CH₂</u> -CH-CH ₃ 60H
	-CF ₂ - <u>CH₂</u> - 4H
	- <u>OH</u> 6H

[0361] [合成例 4]

[0362] 在干燥空气气氛下,将合成例 3 的化合物 (IV) 50.0g [Si-H 基团量 0.0669mol]、2-烯丙氧基乙醇 7.05g [烯丙基量 0.0690mol]、六氟间二甲苯 50.0g、和氯铂酸 / 乙烯基硅氧烷络合物的甲苯溶液 0.0442g (以 Pt 单质计,含有 1.1×10^{-7} mol) 混合,在 100°C 下搅拌 4 小时。用 ¹H-NMR 和 IR 确认 Si-H 基团消失后,将溶剂和过剩的 2-烯丙氧基乙醇减压蒸馏除,进行活性炭处理,得到了由下述式所示的淡黄色透明的液体含有全氟聚醚的化合物 (VI) 55.2g。

[0363] 【化 41】

[0364]



[0365] Rf' : -CF₂(OCF₂CF₂)_q(OCF₂)_pOCF₂-

[0366] (q/p = 0.9, p+q ≒ 45)

[0367] 将化合物 (VI) 的 ¹H-NMR 化学位移示于表 4。

[0368] [表 4]

[0369]

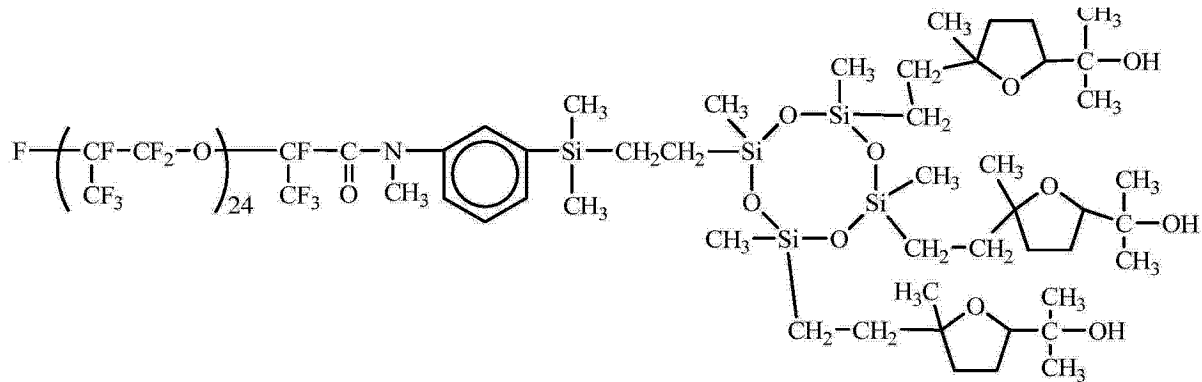
位移 (TMS 基准)	
0~0.2 ppm	-O-Si- <u>CH₃</u> 24H
0.4~0.8 ppm	-Si- <u>CH₂</u> -CH ₂ -CH ₂ -O- 16H
1.4~1.9 ppm	-Si-CH ₂ - <u>CH₂</u> -CH ₂ -O- 16H
3.1~4.0 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ - <u>CH₂</u> -O-CH ₂ -CH ₂ - 16H
	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- <u>CH₂</u> -CH ₂ - 12H
	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - <u>CH₂</u> - 12H
	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- <u>CH₂</u> -CF ₂ - 4H
	- <u>OH</u> 6H

[0370] [合成例 5]

[0371] 除了代替ユニループ MA-35 而使用了リナロールオキシド (フラノイド) (2-(2-羟基-2-丙基)-5-甲基-5-乙烯基四氢呋喃) 22g 以外, 与实施例 1 同样地, 得到了半透明淡黄色高粘稠液体的由下述式所示的化合物 (VII) 198g。

[0372] 【化 42】

[0373]



[0374] 将化合物 (VII) 的 $^1\text{H-NMR}$ 化学位移示于表 5。

[0375] [表 5]

[0376]

位移 (TMS 标准)	
0 ~ 0.1 ppm	-O-Si-CH ₃ 12H
0.1 ~ 0.3 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -C- 6H
0.3 ~ 0.7 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -Si- 4H CH ₃ -Si-CH ₃ 6H
0.8 ~ 1.9 ppm	-C-CH ₃ 27H -Si-CH ₂ -CH ₂ -C- 6H -C-CH ₂ -CH ₂ -C- 12H -OH 3H
3.1 ~ 3.4 ppm	-N-CH ₃ 3H
3.6 ~ 3.9 ppm	-O-CH-C 3H
6.3 ~ 7.6 ppm	-Ph- 4H

[0377] [实施例 1、2 和比较例 1]

[0378] 将对于合成例中得到的含氟醇化合物 (II)、(III) 和 (VII) 的各化合物 10.0g 和甲基乙基酮 10.0g、4-甲氧基氢醌 0.01g 分别装入具有回流装置和搅拌器的 2 口的 100mL 茄型烧瓶中, 进而加入以下的表 6 中所示的量的丙烯酸 2-异氰酸酯基乙酯, 在干燥气氛下加热到 40℃。接下来, 向其中加入钛酸四辛酯的 10 质量%甲基乙基酮溶液 0.2g, 在 40℃ 下继续加热。对于反应溶液, 每 12 小时进行取样, 进行 IR 光谱的测定, 确认来自异氰酸酯基的 2, 280cm⁻¹ 的峰消失的时间。将结果一并示于表 6。

[0379] [表 6]

[0380]

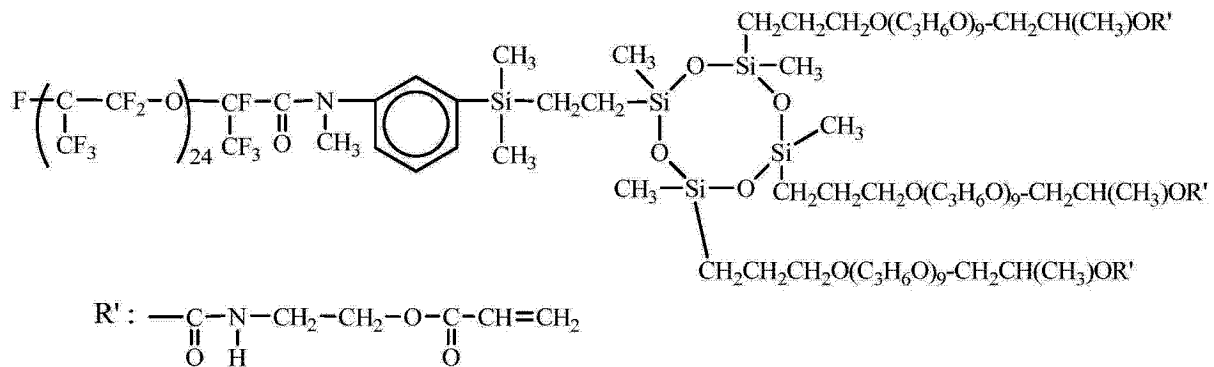
	实施例 1	实施例 2	比较例 1
含氟醇化合物	(I I)	(I I I)	(V I I)
丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯的装料量 (g)	0.62	0.55	0.55
异氰酸酯基团的峰消失时间 (小时)	12	12	156

[0381] 对于实施例 1 和实施例 2 的反应液,在异氰酸酯基团的峰消失后分别冷却到室温后,投入己烷 100g,搅拌 1 小时。搅拌结束后,用滤纸进行过滤,用六氟间二甲苯使滤纸上残留的成分溶解,在 80°C /0.13kPa 下进行 2 小时减压馏除,得到了目标的含氟丙烯酸系化合物。

[0382] 以下示出实施例 1 的化合物。

[0383] 【化 43】

[0384]



[0385] 产量 9.2g

[0386] 将实施例 1 的化合物的 ^1H-NMR 化学位移示于表 7。

[0387] [表 7]

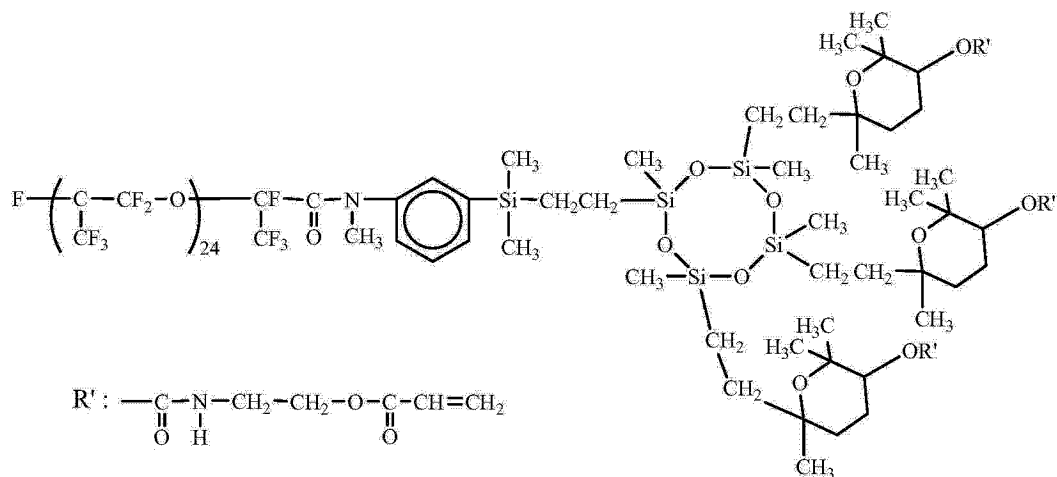
[0388]

位移 (TMS 标准)	
0~0.1 ppm	-O-Si-CH ₃ 12H
0.1~0.3 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- 6H
0.3~0.7 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -Si- 4H CH ₃ -Si-CH ₃ 6H
0.7~1.9 ppm	-CH-CH ₃ 90H -Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- 12H
2.9~3.9 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- 6H -CH ₂ -CH-CH ₃ 27H -CH ₂ -CH-CH ₃ 60H -N-CH ₃ 3H -N-H 3H -O-CH ₂ -CH ₂ -N- 6H
4.1~4.3 ppm	-O-CH ₂ -CH ₂ -N- 6H
4.8~5.2 ppm	-CH ₂ -CH(CH ₃)-O-(CO)- 3H
5.7~6.5 ppm	-CH=CH ₂ 9H
6.9~7.6 ppm	-Ph- 4H

[0389] 以下示出实施例 2 的化合物。

[0390] 【化 44】

[0391]



[0392] 产量 8.5g

[0393] 将实施例 2 的化合物的 ¹H-NMR 化学位移示于表 8。

[0394] [表 8]

[0395]

位移 (TMS标准)	
0~0.1 ppm	-O-Si-CH ₃ 12H
0.1~0.3 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -C- 6H
0.3~0.7 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -Si- 4H CH ₃ -Si-CH ₃ 6H
0.8~1.9 ppm	-C-CH ₃ 27H -Si-CH ₂ -CH ₂ -C- 6H -C-CH ₂ -CH ₂ -C- 12H
3.1~3.6 ppm	-N-CH ₃ 3H -O-CH ₂ -CH ₂ -N- 6H
4.1~4.2 ppm	-O-CH ₂ -CH ₂ -N- 6H
4.4~4.7 ppm	-CH-O-(C=O)- 3H
4.8~5.3 ppm	-N-H 3H
5.7~6.5 ppm	-CH=CH ₂ 9H
6.3~7.6 ppm	-Ph- 4H

[0396] [实施例 3、4 和比较例 2、3]

[0397] 将合成例中得到的含氟醇化合物 (V) 和 (VI) 装入玻璃皿中, 将在氮气氛下在 100℃ /12 小时下加热的样品分别记为 (V')、(VI')。

[0398] 将对于合成例中得到的含氟醇化合物 (V) 和 (VI) 以及对它们进行了加热处理的 (V') 和 (VI') 的各化合物 10.0g 和甲基乙基酮 10.0g、4-甲氧基氢醌 0.01g 分别装入具有回流装置和搅拌器的 2 口的 100mL 茄型烧瓶中, 进而加入以下的表 9 中所示的量的丙烯酸 2-异氰酸酯基乙酯, 在干燥气氛下加热到 40℃。接下来, 向其中加入钛酸四辛酯的 10 质量%甲基乙基酮溶液 0.2g, 在 40℃下继续加热。12 小时后对各反应溶液进行取样, 进行 IR 光谱的测定, 在所有的情形下都确认了来自异氰酸酯基团的 2,280cm⁻¹的峰的消失。

[0399] 对于反应液, 在异氰酸酯基团的峰消失后分别冷却到室温后, 投入己烷 100g 中, 搅拌 1 小时。搅拌结束后, 用滤纸进行过滤, 用六氟间二甲苯将滤纸上残留的成分溶解, 在 50℃ /0.13kPa 下进行 2 小时减压馏除, 得到了目标的含氟丙烯酸系化合物。

[0400] 将得到的含氟丙烯酸系化合物与用甲基异丁基酮稀释到 20 质量%的溶液 5 质量份和二丙烯酸 1,6-己二醇酯 100 质量份混合, 在室温下静置 1 小时后, 进行目视确认, 如果没有产生混浊, 则为溶解。将这些的结果一并示于表 9。

[0401] [表 9]

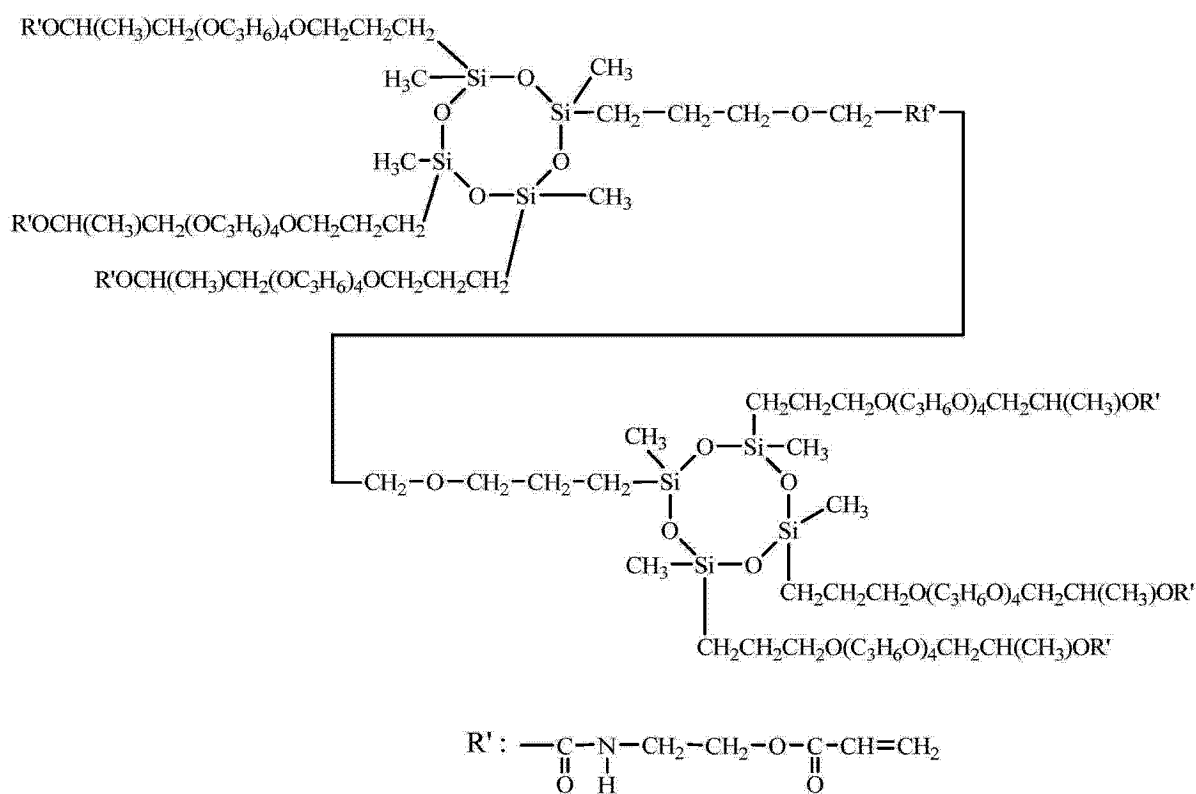
[0402]

	实施例3	实施例4	比较例2	比较例3
含氟醇化合物	(V)	(V')	(VI)	(VI')
对含氟醇化合物的追加加热	无	有	无	有
丙烯酸2-异氰酸酯基乙酯的装料量 (g)	1.30	1.30	1.68	1.68
产量 (g)	10.1	9.9	10.2	10.5
对二丙烯酸1,6-己二醇酯的溶解性	溶解	溶解	溶解	不溶

[0403] 以下示出实施例 3 和 4 的化合物。

[0404] 【化 45】

[0405]



[0406] $Rf' : -CF_2(OCF_2CF_2)_q(OCF_2)_pOCF_2-$

[0407] ($q/p = 0.9, p+q \approx 45$)

[0408] 将实施例 3 和 4 的化合物的 ¹H-NMR 化学位移示于表 10。

[0409] [表 10]

[0410]

位移 (TMS标准)	
0~0.2 ppm	-O-Si-CH ₃ 24H
0.4~0.6 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- 16H
1.0~1.8 ppm	-CH-CH ₃ 90H -Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O- 16H
3.1~4.0 ppm	-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ - 16H -CH ₂ -CH-CH ₃ 27H -CH ₂ -CH-CH ₃ 60H -CF ₂ -CH ₂ - 4H -O-CH ₂ -CH ₂ -N- 6H
4.1~4.2 ppm	-O-CH ₂ -CH ₂ -N- 12H
4.4~4.7 ppm	-CH-O-(C=O)- 3H
5.7~6.5 ppm	-CH=CH ₂ 9H

[0411] [固化物的制作和固化物表面的防污性的评价]

[0412] 将作为(A)成分的实施例1~3和比较例2的化合物1质量份、作为(B)成分的4官能丙烯酸酯(EBECRYL 40(ダイセル・オルネクス社制))100质量份、作为(C)成分的1-羟基环己基苯基酮3质量份和作为溶剂的2-丙醇142质量份混合,调制固化性组合物。

[0413] 将调制的各组合物在聚碳酸酯基板上用绕线棒No.7涂布(湿膜厚16.0μm)。涂布后进行100℃、1分钟的干燥后,使用传送式金属卤化物UV照射装置(パナソニック电工制),在氮气氛中将累积照射量1,600mJ/cm²的紫外线照射到涂布面,使组合物固化。对得到的固化膜的水接触角、油酸接触角、万能笔擦除性进行测定、评价。为了比较,对于不含(A)成分的样品,作为比较例4也进行了同样的评价。将它们的结果示于表11。

[0414] (测定・评价方法)

[0415] 1) 水接触角测定

[0416] 使用接触角计(共和界面科学社制DropMaster),将2μL的液滴滴到固化膜上,测定1秒后的接触角。将N=5的平均值作为测定值。

[0417] 2) 油酸接触角测定

[0418] 使用接触角计(共和界面科学社制DropMaster),将7μL的液滴滴到固化膜上,测定1秒后的接触角。将N=5的平均值作为测定值。

[0419] 3) 万能笔擦除性的评价

[0420] 在固化膜表面用万能笔(ゼブラ社ハイマッキー(注册商标)粗体字)描绘直线,通过目视观察评价其排斥情况。

[0421] [表11]

[0422]

	实施例1	实施例2	实施例3	比较例2	比较例4
水接触角(°)	112	113	106	113	59

油酸接触角 (°)	71	72	69	72	20
万能笔擦除性	擦除	擦除	擦除	擦除	未擦除