(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第5012005号
(P5012005)
(45)発行日　平成24年8月29日(2012.8.29)　(24)登録日　平成24年6月15日(2012.6.15)

(51)Int.Cl.　　F I
C07C 323/50 (2006.01)　C07C 323/50
C08F 2/38 (2006.01)　C08F 2/38
C08L 33/14 (2006.01)　C08L 33/14
C08K 5/37 (2006.01)　C08K 5/37

請求項の数 2　(全 19 頁)

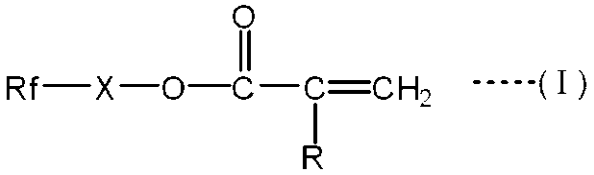
(21)出願番号　特願2006-351706 (P2006-351706)
(22)出願日　平成18年12月27日 (2006.12.27)
(65)公開番号　特開2008-163094 (P2008-163094A)
(43)公開日　平成20年7月17日 (2008.7.17)
審査請求日　平成21年12月2日 (2009.12.2)

(73)特許権者　000002886
ＤＩＣ株式会社
東京都板橋区坂下３丁目３５番５８号
(74)代理人　100124970
弁理士　河野　通洋
(72)発明者　所　寛樹
千葉県市原市八幡海岸通１２番地　大日本インキ化学工業株式会社　千葉工場内
(72)発明者　上田　喜代司
東京都中央区日本橋三丁目７番２０号　大日本インキ化学工業株式会社内
(72)発明者　松枝　宏尚
千葉県市原市八幡海岸通１２番地　大日本インキ化学工業株式会社　千葉工場内

最終頁に続く

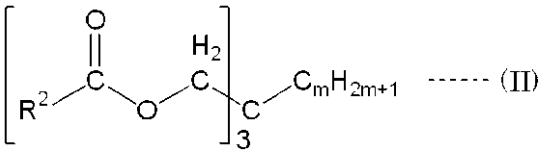
(54)【発明の名称】含フッ素組成物及び含フッ素多官能チオール

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記一般式（Ｉ）で表わされる含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）と１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）とを反応させて得られる含フッ素多官能チオール（Ｂ）であり、１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）が、下記一般式（ＩＩ）～（ＩＶ）からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である含フッ素多官能チオール。
【化１】

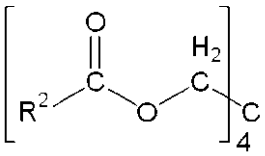


（式中、Ｒｆは炭素数１～２０の直鎖状のフロロアルキル基、炭素数１～２０の分岐状フロロアルキル基、又は主鎖中に酸素原子が介入した炭素数１～２０のパーフロロアルキル基、又は部分フッ素化アルキル基を表わし、Ｘは２価の連結基を表わし、Ｒは、水素原子またはメチル基を表わす。）

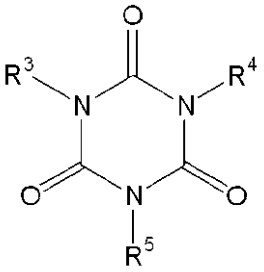
【化２】



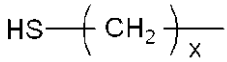
------ (II)



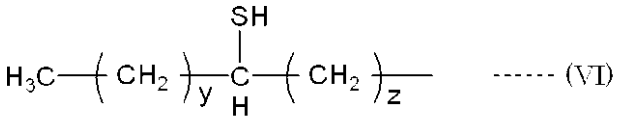
------ (III)



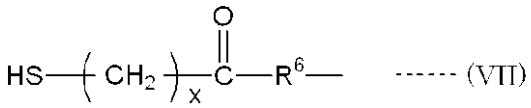
------ (IV)



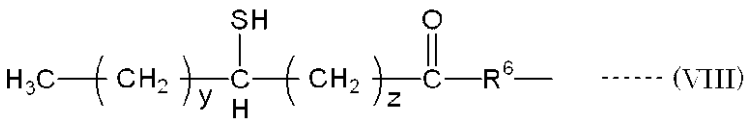
------ (V)



------ (VI)



------ (VII)



------ (VIII)

（式中、ｍは１～８の整数を表わし、Ｒ^{2}は一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）から選択される。また、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}及びＲ^{5}は各々独立に一般式（ＶＩＩ）又は（ＶＩＩＩ）から選択される。一般式（Ｖ）～（ＶＩＩＩ）中で、ｘは１～８の整数を表わし、ｙは０～６の整数を表わし、ｚはｚ≦６－ｙを満たす正の整数を表わす。Ｒ^{6}は各々独立に、炭素数１～８のアルキレン基を表す。）

【請求項２】

１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）がトリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、トリス（メルカプトグリコロキシエチル）イソシアヌレート、または、トリス（メルカプトプロピオノキシエチル）イソシアヌレート、トリス（３－メルカプトブチロノキシエチル）イソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項１記載の含フッ素多官能チオール。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、各種基材、特にガラスへの密着性が良好な含フッ素組成物、並びに、新規含フッ素多官能チオールに関する。

【背景技術】

【０００２】

含フッ素高分子化合物は、化学的安定性、光学特性、屈折率、透明性、撥水撥油性などの特長を有することから、産業上、広く利用されている。しかしながら、ガラスをはじめとする各種基材への密着性が悪いという欠点を有する。この欠点を克服すべく、特にガラス基材に対する密着性向上の試みは、以前より種々の方法により行なわれている。

【０００３】

ガラス基材をシランカップリング剤により前処理し、ガラス基材の表面に有機化合物と密着性が良好な層を作成する方法が一般的に行なわれている。しかしながら、この方法ではシランカップリング処理の工程が増えて、煩雑となり、不利である。工程数の増加を伴わぬよう、シランカップリング剤を含フッ素組成物に添加し、このものをガラス基材上で硬化する方法も提案されているが、この方法では組成物のポットライフが短くなる難点がある。

【０００４】

また、組成物にチオール化合物を導入し、密着性を向上させる検討も行なわれているが（例えば、特許文献１参照。）、一般的なチオール化合物を含フッ素組成物へ導入しようとすると、著しい硬化性の低下を引き起こしたり、あるいは相溶性が悪く、成膜や成形加工後の塗膜が白濁したりして、目的とする透明性が損なわれる。さらに、チオール化合物は一般的に屈折率が高いため、組成物中に存在すると、含フッ素高分子化合物の特長である低屈折率性を発現できなくなる。このため、更なる改善が求められている。

【０００５】

一方、金属用防錆剤として含フッ素チオール化合物が提案されているが（特許文献２参照。）、特定の構造を有する含フッ素チオール化合物を硬化性組成物に利用可能か否か、また含フッ素チオール化合物が基材に対する密着性に寄与するか否か検討している例は未だかつてなく、該特許明細書中に記載されている唯一の含フッ素二官能チオールは、含フッ素組成物に対する溶解性が不良であるトリアジン骨格を有するため、このものを含フッ素組成物へ導入すると目的とする透明性が損なわれる。

【０００６】

【特許文献１】米国特許第４５１１２０９号

【特許文献２】特開昭６３－６５０９２号

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

上記のような実情に鑑み、本発明の課題は、基材、特にガラス基材への密着性が良好であり、且つ硬化後に透明な硬化物を与える含フッ素組成物、ならびに上記密着性発現に必要となる新規含フッ素多官能チオール化合物を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【０００８】

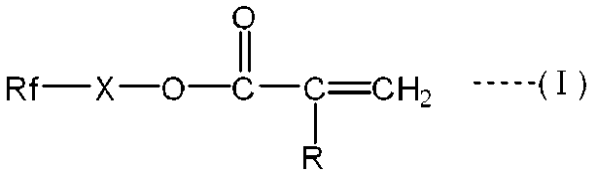
本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討したところ、新規に合成した含フッ素多官能チオールを、含フッ素組成物中に配合することにより、硬化後も透明性を損なうことなく、ガラス基材への密着性を向上させることを見出し、本発明を完成した。

【００１０】

即ち、本発明は、下記一般式（Ｉ）で表わされる含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）と１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）とを反応させて得られる含フッ素多官能チオール（Ｂ）であり、１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）が、下記一般式（ＩＩ）～（ＩＶ）からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物である含フッ素多官能チオールを提供する。

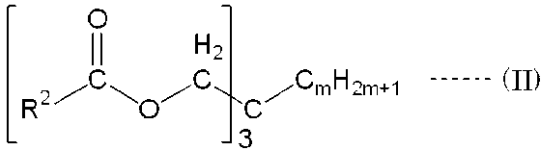
【００１１】

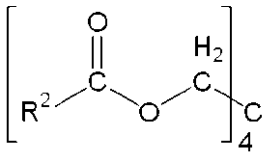
【化３】

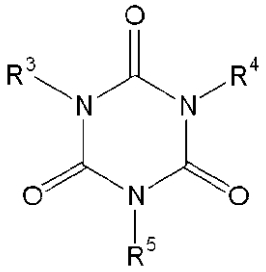


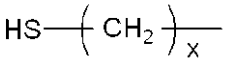
（式中、Ｒｆは炭素数１～２０の直鎖状のフロロアルキル基、炭素数１～２０の分岐状フロロアルキル基、又は主鎖中に酸素原子が介入した炭素数１～２０のパーフロロアルキル基、又は部分フッ素化アルキル基を表わし、Ｘは２価の連結基を表わし、Ｒは、水素原子またはメチル基を表わす。）

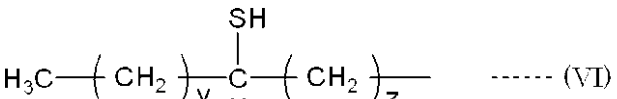
【化４】

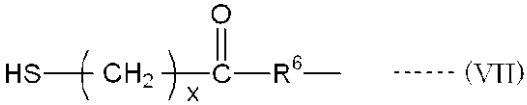


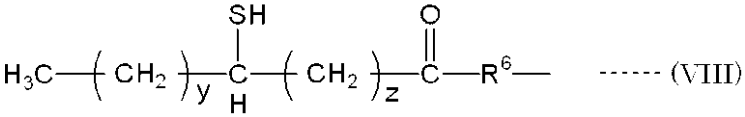












（式中、ｍは１～８の整数を表わし、Ｒ^{2}は一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）から選択される。また、Ｒ^{3}、Ｒ^{4}及びＲ^{5}は各々独立に一般式（ＶＩＩ）又は（ＶＩＩＩ）から選択される。一般式（Ｖ）～（ＶＩＩＩ）中で、ｘは１～８の整数を表わし、ｙは０～６の整数を表わし、ｚはｚ≦６－ｙを満たす正の整数を表わす。Ｒ^{6}は各々独立に、炭素数１～８のアルキレン基を表す。）

【発明の効果】

【００１２】

本発明によれば、フッ素原子含有量が高い含フッ素組成物であっても、硬化後に透明性を損なうことなく、ガラス基材への密着性に優れた硬化物を得ることができる。このことから、光学用途やハードコート剤用途等ガラス基材への密着性が要求される種々の用途に利用可能である。また、本発明の組成物は、一般的に用いられるようなシランカップリン

グ剤を配合した組成物に比べてポットライフが長く、工業的有用性が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

【００１３】

本発明で用いる含フッ素組成物（Ａ）は、フッ素原子含有量が組成物中に２０重量％以上である含フッ素組成物を表わす。本発明の組成物中において組成物の成膜性ならびに透明性、低屈折率性、低反射率性等の光学特性および柔軟性、硬度等の力学特性、低誘電率性、絶縁性等の電気特性、さらに耐光性、耐薬品性、低吸水性を付与する、極めて重要な成分である。フッ素原子含有量が２０重量％以上であれば、制限なく用いることができるが、上限としては、７０重量％以下が好ましい。硬化物の光学特性と力学物性のバランスを考慮すると、より好ましい範囲は２０重量％以上６０重量％以下であり、２２重量％以上５７重量％以下が特に好ましい。

【００１４】

本発明において用いるフッ素原子含有量が２０重量％以上である含フッ素組成物（Ａ）は、特に制限なく用いることができるが、該組成物を紫外線にて迅速に硬化させる際には、エチレン性不飽和単量体を含有させることが好ましく、更に、他の成分との相溶性が良好で、硬化物の透明性が優れることから、特に、（メタ）アクリロイル基を含有する化合物を該組成物中の２０重量％以上含有する硬化性組成物とすることが好ましい。（メタ）アクリロイル基を含有する化合物を２０重量％以上含有する硬化性組成物の構成成分としては、含フッ素重合性単量体（Ａ１）及び／又は含フッ素重合体（Ａ２）等が例示可能であるが、これによって特に制限されるものではない。

【００１５】

含フッ素重合性単量体（Ａ１）を例示するならば、原料の入手容易性、及び組成物中の他の成分との相溶性が良好である等の観点から、下記一般式（ａ１）にて表されるフッ素化（メタ）アクリレートを用いることが好ましい。

【００１６】

$CH_2=C(R^1)COO(X)_aRf$・・・・・・（ａ１）

〔式（１）中、R^1は水素原子、メチル基、塩素原子、フッ素原子又はシアノ基であり、Ｘはフッ素原子を含まない２価の連結基であり、ａは０又は１の整数であり、Ｒｆは炭素数１～２０のパーフルオロアルキル基、または－$(CF_2)_6H$等の部分フッ素化アルキル基であって、直鎖状、分岐状、または主鎖中に酸素原子が介入したものでも良い。〕

【００１７】

前記一般式（ａ１）中の２価の連結基Ｘとしては、例えば、－$(CH_2)_n$－、－$CH_2CH(OH)(CH_2)_n$－、－$(CH_2)_nN(R^2)SO_2$－、－$(CH_2)_nN(R^2)CO$－（式中、ｎは１～１０の整数であり、R^2は水素原子又は炭素数１～１８のアルキル基である。）、－$CH(CH_3)$－、－$CH(CH_2CH_3)$－、－$C(CH_3)_2$－等の連結基が挙げられ、前記一般式（１）中のＲｆとしては、例えば、－C_4F_9、－C_6F_{13}、－C_7F_{15}、－C_8F_{17}、－$(CF_2)_4H$、－$(CF_2)_6CF(CF_3)_2$、－$(OCF_2CF_2)_4OCF_2CF_3$、－$(OCF_2CF(CF_3))_3C_3F_7$等のフッ素化アルキル基が挙げられるが、特に制限されるものではない。

【００１８】

前記フッ素化（メタ）アクリレートとしては、以下の如き化合物が挙げられる。

Ａ１－１　：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_8F_{17}$

Ａ１－２　：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_8F_{17}$

Ａ１－３　：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_{12}F_{25}$

Ａ１－４　：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_{12}F_{25}$

Ａ１－５　：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_6F_{13}$

Ａ１－６　：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_6F_{13}$

Ａ１－７　：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2C_4F_9$

Ａ１－８　：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CH_2C_4F_9$

Ａ１－９　：$CH_2=CHCOOCH_2CF_3$

Ａ１－１０：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CF(CF_3)_2$
Ａ１－１１：$CH_2=C(CH_3)COOCH_2CFHCF_3$
Ａ１－１２：$CH_2=CHCOOCH_2(CF_2)_6H$
Ａ１－１３：$CH_2=CHCOOCH_2CH(OH)CH_2C_8F_{17}$
Ａ１－１４：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2N(C_3H_7)SO_2C_8F_{17}$
Ａ１－１５：$CH_2=CHCOOCH_2CH_2N(C_2H_5)COC_7F_{15}$
Ａ１－１６：$CH_2=CHCOOC_2H_4(CF(CF_3)OCF_2)_3C_2F_5$
Ａ１－１７：$CH_2=CHCOOCH_2(CF(CF_3)OCF_2)_2C_2F_5$

【００１９】

なお、これら例示化合物によって本特許が何ら制限されるものではない。

【００２０】

次に含フッ素重合体（Ａ２）について述べる。含フッ素重合体（Ａ２）は、該組成物を低屈折率および透明性を目的とする塗布、成形作業性に合致した粘度に調整し、あるいは硬化物に使用目的に適した力学・光学特性を付与する場合に導入する成分であり、含フッ素重合性単量体（Ａ１）と良好に相溶する。含フッ素重合体（Ａ２）は重合体中にフッ素原子を含有してさえいればよく、含フッ素重合性単量体（Ａ１）中及び／又は含フッ素重合体（Ａ２）由来のフッ素原子の合計が含フッ素組成物（Ａ）中で２０重量％以上となるようなものであれば特に制限なく用いることができる。また、含フッ素重合体（Ａ２）は、反応性基を含有するものであっても、あるいは反応性基を含有していないものであっても構わない。

【００２１】

さらに、フッ素原子含有量が２０重量％以上である含フッ素組成物（Ａ）の構成成分として、非フッ素重合性単量体（Ａ３）あるいは非フッ素重合体（Ａ４）も例示することができる。非フッ素重合性単量体（Ａ３）は、分子中にフッ素原子を含まずに、アクリロイル基及び／又はメタクリロイル基を含む化合物であれば、単官能あるいは多官能、またはその両方の混合物であっても構わず、種々の化合物を制限なく用いることができる。

【００２２】

非フッ素重合性単量体（Ａ３）としては、特に、限定されないが、例えば、メチル（メタ）アクリレート、ｎ－プロピル（メタ）アクリレート、iso－プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、iso－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イシステアリル（メタ）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、３－クロロ－２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、ブトキシエチル（メタ）アクリレート、ブトキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ，－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ，－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシ－３－フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、フェノキシジプロピレングルコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリプロピレングルコール（メタ）アクリレート、ＡＲ－２００、ＭＲ－２６０、ＡＲ－２００、ＡＲ－２０４、ＡＲ－２０８、ＭＲ－２００、ＭＲ－２０４、ＭＲ－２０８（以上、大八化学株式会社製）、ビスコート　２０００、ビスコート　２３０８（以上、大阪有機化学工業株式会社製）、ポリブタジエン（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール－ポリブチレングリコール（

メタ）アクリレート、ポリスチリルエチル（メタ）アクリレート、ライトエステル　ＨＯＡ－ＭＳ、ライトエステルＨＯＭＳ（以上、共栄社化学株式会社製）ベンジル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン（メタ）アクリレート、フェニル（メタ）アクリレート、ネオマー　ＮＡ－３０５、ネオマー　ＢＡ－６０１、ネオマー　ＴＡ－５０５、ネオマー　ＴＡ－４０１、ネオマー　ＰＨＡ－４０５Ｘ、ネオマー　ＴＡ７０５Ｘ、ネオマー　ＥＡ４００Ｘ、ネオマー　ＥＥ４０１Ｘ、ネオマー　ＥＰ４０５Ｘ、ネオマー　ＨＢ６０１Ｘ、ネオマー　ＨＢ６０５Ｘ（以上、三洋化成工業株式会社製）、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＹ－２２０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＨＸ－６２０、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３１０、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３２０、ＫＡＹＡＲＡＤ　Ｄ－３３０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＨＡ、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－２０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－３０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－６０、ＫＡＹＡＲＡＤ　ＤＰＣＡ－１２０（以上、日本化薬株式会社製）等も挙げられる。これらの中でも、硬度等の力学物性を考慮すると、非含フッ素重合性単量体（Ａ３）としては、その一部又は全部に２官能以上の反応性基を有することが好ましい。

【００２３】

非フッ素重合体（Ａ４）は、該組成物を目的とする塗布、成形作業性に合致した粘度に調整し、あるいは硬化物に使用目的に適した力学特性を付与する場合に導入する成分である。非フッ素重合体（Ａ４）は重合体中にフッ素原子を含有しないものであればよく、非フッ素重合体（Ａ４）は、反応性基を含有するものであっても、あるいは反応性基を含有していないものであっても構わない。

【００２４】

次に、含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオール（Ｂ）について述べる。含フッ素多官能チオール（Ｂ）は硬化物中に柔軟な架橋部位を付与し、硬化物のガラス基材への接着性を向上させる成分である。特に、含フッ素多官能チオール（Ｂ）は、一般的に入手可能な非フッ素多官能チオールを用いると実現が困難である、フッ素原子含有量が２０重量％以上である含フッ素組成物（Ａ）に対する良好な相溶性を示し、透明な硬化物を与える成分である。含フッ素多官能チオール（Ｂ）は含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオールであれば、特に制限なく用いることが出来る。なお、本願発明において、含フッ素基とは、フッ素原子が結合した官能基を意味する。

【００２５】

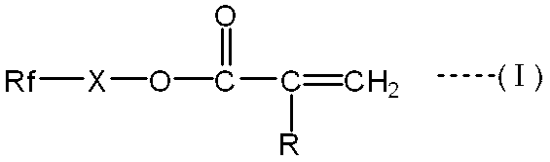
含フッ素多官能チオール（Ｂ）は、含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオールであれば、特に制限なく用いることが出来る。前記含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオール類の中でも、更に、少なくとも、１個のスルフィド構造を有する化合物が好ましい。これらの化合物の中でも、原料入手の容易さ、あるいは合成の容易さから、含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）と、１分子中に３個以上のメルカプト基とを有する化合物（Ｙ）とを反応して得られる化合物が好ましい。

【００２６】

また、原料の入手においての面から、特に好ましくは前記含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）として、下記一般式（Ｉ）で表される化合物を用いる場合である（式中、Ｒｆは炭素数１～２０の直鎖状のフロロアルキル基、炭素数１～２０の分岐状フロロアルキル基、又は主鎖中に酸素原子が介入した炭素数１～２０のパーフロロアルキル基、又は部分フッ素化アルキル基を表わし、Ｘは２価の連結基を表わし、Ｒは、水素原子またはメチル基を表わす。

【００２７】

【化２】



【００２８】

前記一般式（Ｉ）中の２価の連結基Ｘとしては、例えば、－（ＣＨ$_2$）$_n$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）（ＣＨ$_2$）$_n$－、－（ＣＨ$_2$）$_n$Ｎ（Ｒ^2）ＳＯ$_2$－、－（ＣＨ$_2$）$_n$Ｎ（Ｒ^2）ＣＯ－（式中、ｎは１～１０の整数であり、Ｒ^{2}は水素原子又は炭素数１～１８のアルキル基である。）、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－等の連結基が挙げられ、前記一般式（１）中のＲｆとしては、例えば、－Ｃ$_4$Ｆ$_9$、－Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$、－Ｃ$_7$Ｆ$_{15}$、－Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$、－（ＣＦ$_2$）$_4$Ｈ、－（ＣＦ$_2$）$_6$ＣＦ（ＣＦ$_3$）$_2$、－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$）$_4$ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_3$、－（ＯＣＦ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$））$_3$Ｃ$_3$Ｆ$_7$等のフッ素化アルキル基が挙げられる。

【００２９】

前記フッ素化（メタ）アクリレート（Ｘ）の好ましいものとしては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

Ｘ－１　：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$

Ｘ－２　：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$

Ｘ－３　：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ２ＣＨ$_2$Ｃ$_{12}$Ｆ$_{25}$

Ｘ－４　：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_{12}$Ｆ$_{25}$

Ｘ－５　：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$

Ｘ－６　：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_6$Ｆ$_{13}$

Ｘ－７　：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ４Ｆ９

Ｘ－８　：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｃ$_4$Ｆ$_9$

Ｘ－９　：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＦ$_3$

Ｘ－１０：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＦ（ＣＦ$_3$）$_2$

Ｘ－１１：ＣＨ$_2$＝Ｃ（ＣＨ$_3$）ＣＯＯＣＨ$_2$ＣＦＨＣＦ$_3$

Ｘ－１２：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$（ＣＦ$_2$）$_6$Ｈ

Ｘ－１３：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ（ＯＨ）ＣＨ$_2$Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$

Ｘ－１４：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｎ（Ｃ$_3$Ｈ$_7$）ＳＯ$_2$Ｃ$_8$Ｆ$_{17}$

Ｘ－１５：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$Ｎ（Ｃ$_2$Ｈ$_5$）ＣＯＣ$_7$Ｆ$_{15}$

Ｘ－１６：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣ$_2$Ｈ$_4$（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$）$_3$Ｃ$_2$Ｆ$_5$

Ｘ－１７：ＣＨ$_2$＝ＣＨＣＯＯＣＨ$_2$（ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＯＣＦ$_2$）$_2$Ｃ$_2$Ｆ$_5$

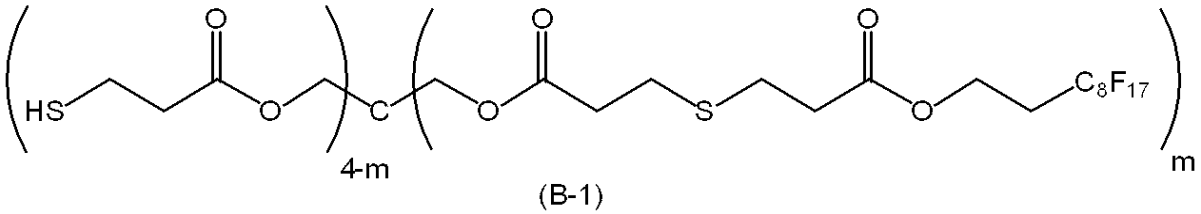
以上、含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）を例示したが、これらによって本特許が何ら制限されるものではない。

【００３０】

前記の化合物を用いて合成した含フッ素多官能チオール（Ｂ）として前記化合物（Ｘ－１）と、後述する１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）としてペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネートを反応して得られる化合物を例にとれば、下記構造式（Ｂ－１）が挙げられる。

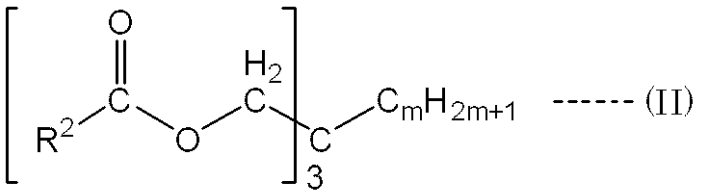
【００３１】

【化３】

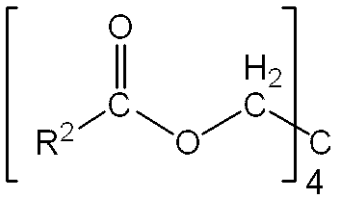


(B-1)

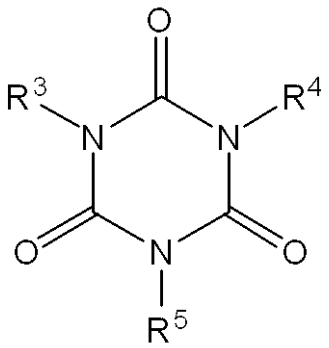
【００３２】
前記式中のｍは、１または２の整数を表わす。
【００３３】
前記含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオール（Ｂ）は、硬化物中に柔軟な架橋部位を付与し、硬化物のガラス基材への接着性を向上させる成分であり、含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオールであれば、特に制限なく用いることが出来るが、原料入手の容易さ、あるいは合成の容易さから、含フッ素α，β－不飽和カルボニル化合物（Ｘ）と１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）とを反応して得られる化合物が好ましく、原料の入手の容易さから、特に好ましくは前記の１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）として、下記一般式（ＩＩ）、（ＩＩＩ）、（ＩＶ）からなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いる場合である。
【００３４】
【化４】



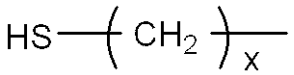
------ (II)



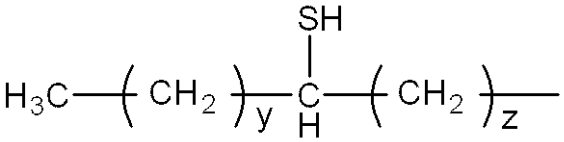
------ (III)



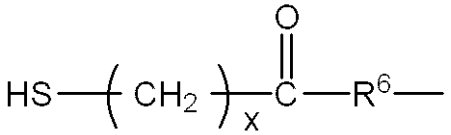
------ (IV)



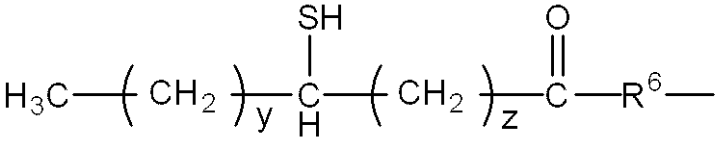
------ (V)



------ (VI)



------ (VII)



------ (VIII)

【００３５】
（式中、ｍ及びｎは、それぞれ独立に１～８の整数を表わし、R^2は一般式（Ｖ）又は（ＶＩ）から選択される。また、R^3、R^4及びR^5は各々独立に一般式（ＶＩＩ）又は（ＶＩＩＩ）から選択される。一般式（Ｖ）～（ＶＩＩＩ）中で、ｘは１～８の整数を表わし、ｙは０～６の整数を表わし、ｚはｚ≦６－ｙを満たす正の整数を表わす。R^3、R^4及びR^5は各々独立に、－R^6ＯＣＯR^7ＳＨを表し、R^6及びR^7は各々独立に、炭素数１～８のアルキレン基を表わす。）
【００３６】
１分子中に３個以上のメルカプト基を有する化合物（Ｙ）としては、入手の容易さから、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、トリメチロールプロパントリス（３－メルカプトブチレート）、ペンタエリスリトールテトラキス（３－メルカプトブチレート）、トリス（メルカプトグリコロキシエチル）イソシアヌレート、トリス（メルカプトプロピオノキシエチル）イソシアヌレート、トリス（３－メルカプトブチロノキシエチル）イソシアヌレートからなる群から選ばれる少なくとも一種の化合物を用いることが特に好ましい。
【００３７】
前記化合物（Ｘ）と前記化合物（Ｙ）との反応比率としては、前記化合物（Ｘ）と前記化合物（Ｙ）との反応で得られる反応生成物が、１分子中に２個以上のメルカプト基を有するように調整する。また、前記化合物（Ｘ）と前記化合物（Ｙ）との反応条件としては、通常の求核付加反応の方法に従えば良く、フッ素原子を有することによる特別の配慮は特に必要ではなく、無溶媒でも溶媒存在下でも製造できる。溶媒を使用する場合には、前記化合物（Ｘ）及び前記化合物（Ｙ）の溶解性、沸点、使用する設備等を考慮し適宜、選択されるものであるが、具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジクロロメタン、１，２－ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族系炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン（以下、ＭＥＫと略記する。）、メチルイソブチルケトン（以下、ＭＩＢＫと略記する。）等のケトン類、メタノール、エタノール、２－プロパノール等のアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性化合物、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族系炭化水素類等が挙げられ、単独でも２種以上の溶媒を混合して使用しても良い。これらの中でもエステル類、芳香族系炭化水素類、ケトン類、アルコール類、エーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を用いることが好ましく、エステル類、ケトン類、アルコール類、エーテル類を用いることが特に好ましい。
【００３８】
この反応は、無触媒で行うことも可能であるが、反応効率の面から、適宜、触媒等の反応助剤を選択して使用することも可能である。前記反応助剤として、例えば、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド等の金属アルコラート類、トリメチルアミン、トリエチルアミン、１，４－ジアザビシクロ－［２，２，２］－オクタン等のアミン類、水素化ナトリウム、水素化リチウム等の金属水素化物類、ベンジルトリメチルアンモニウム・ヒドロキシド、テトラアンモニウム・フルオライド等のアンモニウム塩、過酢酸等の過酸化物等が挙げられ、好ましくは金属アルコラート類、アミン類、アンモニウム塩であり、特に好ましくはアミン類である。前記反応助剤の使用量としては、特に制限されるものではないが、原料として用いる前記化合物（Ｘ）１モルに対して０．０１～５０モル％、好ましくは０．１～２０モル％である。
【００３９】
さらに、用いる化合物（Ｘ）及び化合物（Ｙ）によっては、熱も反応活性化エネルギー源として単独使用または併用使用することが可能である。反応温度としては通常、０℃～還流温度であり、好ましくは２０～１００℃、特に好ましくは２０～７０℃である。反応時、溶媒などを使用した場合、溶質濃度としては通常２～９０重量％であり、好ましくは

２０～８０重量％である。反応資材の投入順序としては特に制限されない。このようにして得られた生成物は、抽出などによる洗浄、およびカラムクロマトグラフィー等で精製して使用することも可能であるが、そのまま使用することも可能である。

【００４０】

前記、含フッ素基と１分子中に少なくとも２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオール（Ｂ）は、硬化物のガラス基材への密着性を十分に発揮させ、かつ組成物の硬化性、硬化物の力学物性を考慮すると、フッ素原子含有量が２０％以上の含フッ素組成物（Ａ）１００重量に対し、０．０１～２０重量部の範囲で含むことが好ましく、強固な密着性を発現するためには０．０５～１０重量部の範囲で含むことがより好ましく、特に好ましくは０．２～１０重量部の範囲である。

【００４１】

本発明の含フッ素組成物は、フッ素原子含有量が２０重量％以上である含フッ素組成物（Ａ）中に、含フッ素基と１分子中に２個以上のメルカプト基を含有する含フッ素多官能チオール（Ｂ）を含むこと以外に何ら制限されるものではなく、目的に応じて各種溶剤、アクリル樹脂、ＰＴＦＥ（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリエチレン、カーボン、酸化チタン、アルミナ、銅、シリカ微粒子等の有機又は無機粒子、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、防錆剤、スリップ剤、ワックス、艶調整剤、離型剤、相溶化剤、導電調整剤、顔料、染料、分散剤、分散安定剤、シリコーン系、フッ素系または炭化水素系界面活性剤等の公知の各種添加剤を併用することが可能である。

【００４２】

本発明で得られる含フッ素組成物は、塗布や成形加工後そのまま用いても、加工後硬化処理を行っても良い。硬化処理を行う場合、その硬化条件に制限はなく、熱、紫外線、電子線等のエネルギー線硬化、又はそれらを併用する硬化方法を、目的に応じて選択可能であるが、装置の汎用性および生産性の点からは紫外線硬化が好ましい。紫外線硬化を行う場合に用いる光開始剤としては、種々のものを使用することができ、特に制限はなく、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニル－１－オン、１－（４’－イソプロピルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン、１－（４’－ドデシルフェニル）－２－ヒドロキシ－２－メチルプロパン－１－オン等を挙げることができる。また、硬化条件、製造設備によっては種々の増感剤を併用することも可能である。

【００４３】

また、含フッ素組成物は、塗布や成形等の加工工程において、組成、基材の種類、用途、目的等に応じて、乾燥、エージング操作を行うことも可能である。

【００４４】

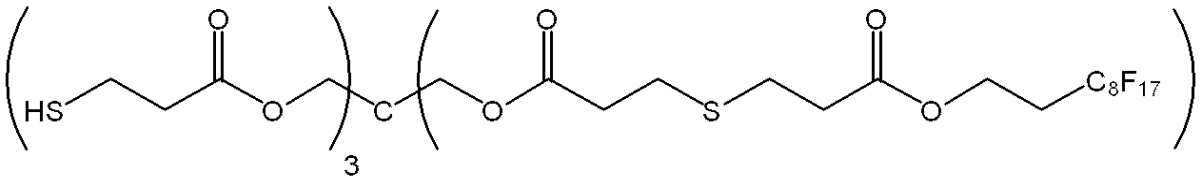
本発明の含フッ素組成物を適用する基材にも制限はなく、例えばガラス、ＰＥＴ、ポリカーボネート樹脂（ＰＣ）、メタクリル樹脂（ＰＭＭＡ）、不飽和ポリエステル樹脂等のプラスチック、アルミ、銅等の金属等を用いることが可能であるが、特にガラスに対する効果は顕著である。ガラス基材を用いる場合、ガラス基材の形状、サイズ、厚み等を問わず使用することが可能である。ガラス基材は、そのまま用いても、より接着性を向上させるためにシランカップリング処理を施したものであっても、接着性や帯電防止性等の改良を目的にプラズマ処理やコロナ処理を行ったものでも構わない。

【００４５】

また、含フッ素組成物のコーティング方法や硬化、乾燥、エージング条件にも制限はない。コーターは、用途と目的に応じて選択され、グラビアコーター、ナイフコーター、ディッピング塗布、スプレー塗布、スピンコーター、スリット＆スピンコーター、スリットコーター、ロールコーター、カーテンコーター、フローコーター、刷毛塗り等の方法により各種基材上に塗布することができる。

【００４６】
本発明の含フッ素組成物の用途にも特に制限はなく、例えば、各種基材に対する接着剤、ハードコーティング剤、反射防止膜材等における低屈折率性、低反射性と接着性を両立する光学コーティング用途、低誘電率性を利用した絶縁膜等が挙げられ、建材、自動車、フィルム、ＯＡ機器、電気・電子機器、フラットパネルディスプレイ、半導体、通信機器等の分野に応用できる。具体的な用途例としては、自動車窓材、屋根材、高速道路用保護板、カーポート、プロジェクションテレビ、携帯電話、デジタルカメラ、ビデオカメラ等の前面板、各種タッチパネル、液晶ディスプレイの偏光板、ＣＲＴディスプレイ、プラズマディスプレイ、眼鏡レンズ、レンズシート、各種光学部品、半導体、液晶基板用層間絶縁膜、電気・電子機器のハウジング等に対するコーティング用途等が挙げられる。

【実施例】
【００４７】
次に、本発明の具体的な実施例について説明するが、これらの説明によって本発明が何ら限定されるものでないことは勿論である。
【００４８】
なお、ＧＰＣの測定は東ソー(株)社製ＨＬＣ８２２０システムを用い以下の条件で行った。
分離カラム：東ソー（株）製ＴＳＫｇｅｌＳｕｐｅｒＨ－ＲＣを２本、東ソー（株）製ＴＳＫｇｅｌＧＭＨ$_{ＨＲ}$－Ｎを４本使用。
カラム温度：４０℃
移動層：和光純薬工業（株）製テトラヒドロフラン
流速：１．０ｍｌ／分
試料濃度：０．１重量％
試料注入量：１００マイクロリットル
検出器：ELSD（蒸発光散乱検出器）
【００４９】
実施例１　含フッ素多官能チオール（１）の合成
温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けたフラスコに、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート４８９ｇ、パーフルオロオクチルエチルアクリレート２５９ｇ、アセトン２５０ｇを投入し攪拌下、６０℃まで昇温した。その後、トリエチルアミン１０ｍＬをフラスコ内へ滴下し、還流条件下で３時間攪拌した。続いて、減圧下、トリエチルアミンを留去し、下記構造式で表わされる含フッ素多官能チオール（１）を得た。生成物は無色透明粘稠液体であった。含フッ素多官能チオール（１）の１Ｈ－ＮＭＲ、ＧＰＣチャートを図１、２に示す。ＧＰＣチャートのピーク（１）が本発明の含フッ素多官能チオール（１）である。
【００５０】
【化５】



【００５１】
実施例２　含フッ素多官能チオール（２）の合成
温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けたフラスコに、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート４８９ｇ、パーフルオロオクチルエチルアクリレート５１８ｇ、アセトン２５０ｇを投入し攪拌下、６０℃まで昇温した。その後、トリエチルアミン１０ｍＬをフラスコ内へ滴下し、還流条件下で３時間攪拌した。続いて、減圧下、トリエチルアミンを留去し、含フッ素多官能チオール（２）を得た。生成物は無色透明粘稠液体であった。含フッ素多官能チオール（２）の１Ｈ－ＮＭＲ、ＧＰＣチャートを図３

、４に示す。

【００５２】

実施例３　含フッ素多官能チオール（３）の合成

温度計、冷却管、窒素ガス導入管、攪拌機を取り付けたフラスコに、トリス（３－メルカプトブチロノキシエチル）イソシアヌレート５２８ｇ、パーフルオロオクチルエチルアクリレート２５９ｇ、アセトン２５０ｇを投入し攪拌下、６０℃まで昇温した。その後、トリエチルアミン１０ｍＬをフラスコ内へ滴下し、還流条件下で４時間攪拌した。続いて、減圧下、トリエチルアミンを留去し、含フッ素多官能チオール（３）を７８０ｇ（収率９９重量％）得た。生成物は無色透明粘稠液体であった。含フッ素多官能チオール（３）の１Ｈ－ＮＭＲ、ＧＰＣチャートを図５、６に示す。

【００５３】

実施例４

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（１）を３部添加して得られる、フッ素原子含有量が５０重量％の含フッ素組成物（１）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５４】

実施例５

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（２）を３部添加して得られる、フッ素原子含有量が５０重量％の含フッ素組成物（２）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５５】

実施例６

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（３）を３部添加して得られる、フッ素原子含有量が５０重量％の含フッ素組成物（３）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５６】

実施例７

ペンタコサフルオロテトラデシルアクリレート９０部、トリメチロールプロパントリアクリレート６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（５）を３部添加して得られる、フッ素原子含有量が６０重量％の含フッ素組成物（５）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５７】

実施例８

ノナフルオロヘキシルアクリレート４０部、ジシクロペンタニルアクリレート２０部、イソボニルアクリレート２０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－

ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（６）を３部添加して得られる、フッ素原子含有量が２２重量％の含フッ素組成物（６）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５８】

実施例９

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（１）を０．２部添加して得られる、フッ素原子含有量が５０重量％の含フッ素組成物（１１）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００５９】

実施例１０

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、含フッ素多官能チオール（１）を９部添加して得られる、フッ素原子含有量が５０重量％の含フッ素組成物（１２）を、ガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００６０】

比較例１

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物をガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価、また密着性を碁盤目密着試験により評価した。

【００６１】

比較例２

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、１－ドデシルメルカプタンを３部添加した組成物１をガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価したところ硬化性が不十分であったため、密着性の評価は行なわなかった。塗膜の外観を目視で評価した。

【００６２】

比較例３

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート３部を添加した組成物１をガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価、塗膜の外観を目視で評価したところ、塗膜が白濁していた。よって、密着性の評価は行なわなかった。

【００６３】
比較例４
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート８０部、トリメチロールプロパントリアクリレート１６部、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン４部からなる組成物１００部に対し、ヘプタデカフルオロデシルメルカプタン３部を添加した組成物１をガラス基材へ０．１５２ｍｍアプリケーターを用いて塗布、出力１２０Ｗ／ｃｍのメタルハライドランプにて照射エネルギー量２０００ｍＪ／ｃｍ２にて硬化した。硬化性を指触によるタック感で評価したところ硬化性が不十分であったため、密着性の評価は行なわなかった。塗膜の外観を目視で評価した。
【００６４】
表１及び２において、硬化性は紫外線照射後の塗膜を指触によるタック感によって評価した。塗膜にタック感がなく、指触後も未硬化組成物が指に付着しないものを○で示し、硬化が不十分であり、指触後に未硬化組成物が指に付着するものを×で示した。塗膜外観は、ガラス基板上の塗膜を透明性を目視により、濁りが全く見られないものを◎、塗膜の外縁部に僅かに濁りを生じたものを○、塗膜全体が激しく濁ったものを×と評価した。密着性はセロハンテープによる１ｍｍ碁盤目剥離試験により評価し、剥離試験後の残存マス目が９０／１００～１００／１００のものを◎、６０／１００～９０／１００のものを○、３０／１００～６０／１００のものを△、０／１００～３０／１００のものを×、と評価した。
【００６５】

【表１】

表１	実施例						
	４	５	６	７	８	９	１０
ヘプタデカフルオロデシル アクリレート	８０	８０	８０			８０	８０
ペンタコサフルオロテトラデシル アクリレート				９０			
ノナフルオロヘキシルアクリレート					４０		
ジクロペンタニルアクリレート					２０		
イソボニルアクリレート					２０		
トリメチロールプロパン トリアクリレート	１６	１６	１６	６	１６	１６	１６
２－ヒドロキシ－２－メチル －１－フェニルプロパノン	４	４	４	４	４	４	４
含フッ素多官能チオール（１） （実施例１）	３			３	３	０．２	９
含フッ素多官能チオール（２） （実施例２）		３					
含フッ素多官能チオール（３） （実施例３）			３				
フッ素原子含有量（重量%）	５０	５０	５０	９０	２２	５０	５０
硬化性	○	○	○	○	○	○	○
塗膜外観	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
密着性	◎	○	◎	◎	◎	○	○

【００６６】

【表２】

表２	比較例			
	１	２	３	４
ヘプタデカフルオロデシル アクリレート	８０	８０	８０	８０
トリメチロールプロパン トリアクリレート	１６	１６	１６	１６
２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパノン	４	４	４	４
１－ドデシルメルカプタン		３		
トリメチロールプロパン トリスチオプロピオネート			３	
ヘプタデカフルオロデシル メルカプタン				３
フッ素原子含有量（重量%）	５０	５０	５０	５０
硬化性	○	×	○	×
塗膜外観	◎	○	×	◎
密着性	×			

【図面の簡単な説明】

【００６７】

【図１】実施例１で得られた含フッ素多官能チオール（１）の１Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図２】実施例１で得られた含フッ素多官能チオール（１）のＧＰＣスペクトルである。

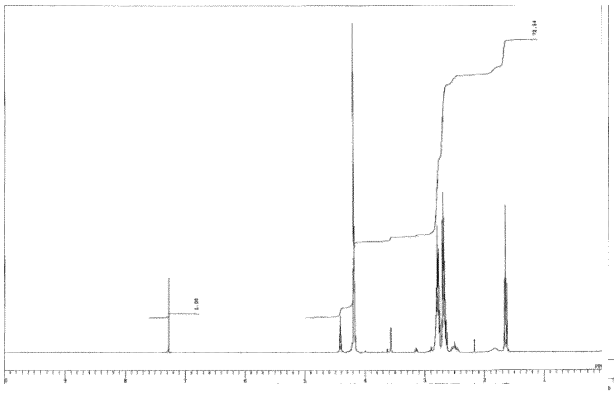
【図３】実施例２で得られた含フッ素多官能チオール（２）の１Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図４】実施例２で得られた含フッ素多官能チオール（２）のＧＰＣスペクトルである。

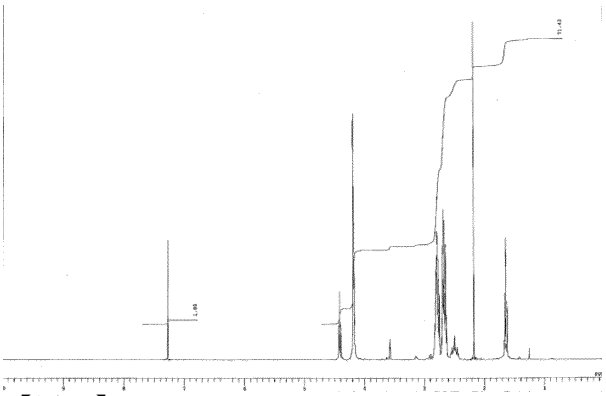
【図５】実施例３で得られた含フッ素多官能チオール（３）の１Ｈ－ＮＭＲスペクトルである。

【図６】実施例３で得られた含フッ素多官能チオール（３）のＧＰＣスペクトルである。

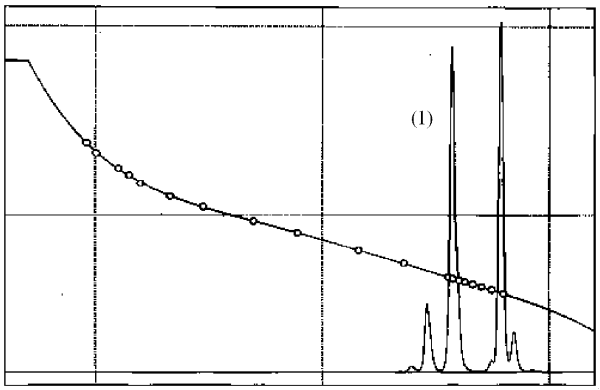
【図１】



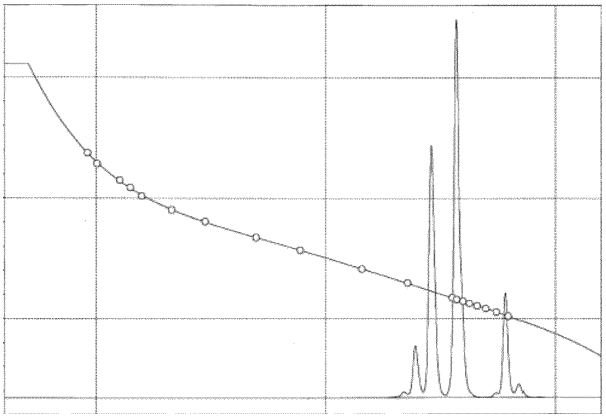
【図３】



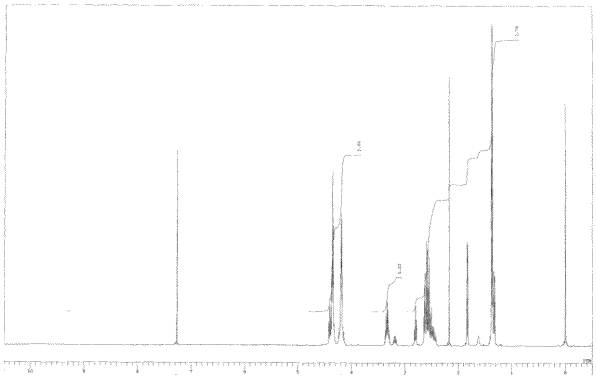
【図２】



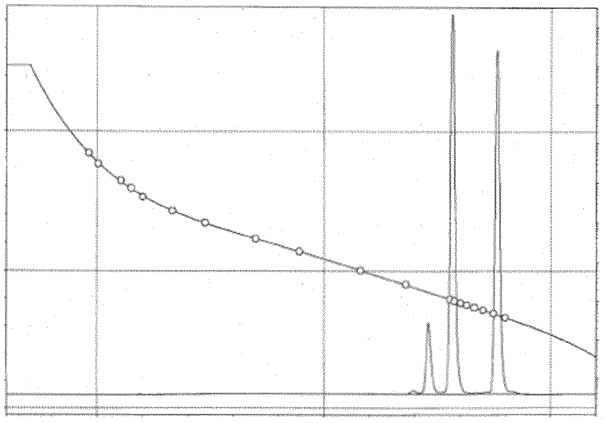
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　高野　聖史
千葉県市原市八幡海岸通１２番地　大日本インキ化学工業株式会社　千葉工場内

審査官　久保田　英樹

(56)参考文献　特開昭６３－２６４６７２（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－１９２７０８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－２０８３４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０６５０９２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ　３２３／００－３２３／６７
Ｃ０８Ｆ　　２／００－　２／６０
Ｃ０８Ｌ　　１／００－１０１／１４
ＣＡｐｌｕｓ（ＳＴＮ）
ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）