

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)



(10) 国際公開番号

WO 2017/018489 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/26 (2006.01) C07D 303/27 (2006.01)
C07C 271/16 (2006.01) C08F 20/22 (2006.01)
C07C 323/12 (2006.01) C08F 20/34 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/072207
- (22) 国際出願日: 2016 年 7 月 28 日(28.07.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-150825 2015 年 7 月 30 日(30.07.2015) JP
特願 2015-198756 2015 年 10 月 6 日(06.10.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 吉田 淳(YOSHIDA, Jun); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). ▲高▼木 圭介(TAKAGI, Keisuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 室伏英伸(MUROFUSHI, Hidenobu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 桜田 智明(SAKURADA, Tomoaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, CURABLE COMPOSITION, AND CURED PRODUCT

(54) 発明の名称: 含フッ素化合物、硬化性組成物および硬化物

(57) Abstract: Provided are: a fluorine-containing compound that can obtain a cured product having excellent heat resistance, a superior ability to be released from molds, and a high Abbe number; a curable composition that includes the compound; and a cured product that has excellent heat resistance, a superior ability to be released from molds, and a high Abbe number. Specifically provided is a fluorine-containing compound represented by formula (A). (A) $[Z-OCH_2CF_2CF_2CF_2OCFHC F_2-X]_nQ$ Therein, n is an integer of 1 or higher, Q is an organic group with a valence of n, X is -O-, -NH-, or -S-, and Z is a group having at least one polymerizable functional group.

(57) 要約: 耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を得ることができる含フッ素化合物および該化合物を含む硬化性組成物、ならびに耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物の提供。 下式 (A) で表される、含フッ素化合物。 $[Z-OCH_2CF_2CF_2CF_2OCFHC F_2-X]_nQ$ (A) ただし、nは、1以上の整数であり、Qは、n価の有機基であり、Xは、-O-、-NH-または-S-であり、Zは、重合性官能基を1つ以上有する基である。



WO 2017/018489 A1

明 細 書

発明の名称：含フッ素化合物、硬化性組成物および硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、含フッ素化合物、含フッ素化合物を含む硬化性組成物、および硬化性組成物を硬化してなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 光学部材（レンズアレイ、プリズム等）の製造において微細パターンを短時間で形成する方法として、該微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドと硬化性組成物とを接触させた状態で該硬化性組成物を硬化させて、微細パターンを表面に有する硬化物を形成し、これを光学部材とする方法が知られている。

[0003] 光学部材用の硬化性組成物としては、たとえば、下記のもので提案されている。

脂環式構造を有する単官能（メタ）アクリレート、水酸基を有する単官能（メタ）アクリレート、2官能（メタ）アクリレートおよび2，4－ジフェニル－4－メチル－1－ペンテンを含む成分を共重合して得られる多官能（メタ）アクリレート共重合体と、重合性炭素－炭素二重結合を1つ以上有する化合物とを含む、硬化性組成物（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2012-052098号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、特許文献1に記載の硬化性組成物は、下記の問題を有する。

- ・硬化物を長時間加熱すると着色してしまい、耐熱性に劣る。
- ・モールドと接触させた状態で硬化性組成物を硬化させた後、硬化物とモールドとを分離しにくく、離型性が悪い。

・硬化物のアッペ数が低いため、ガラス基材と組み合わせて用いる場合、色収差が発生する。

[0006] 本発明は、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を得ることができる含フッ素化合物および硬化性組成物、ならびに耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記の態様を有する。

[1] 下式 (A) で表される、含フッ素化合物。



ただし、 n は、1 以上の整数であり、 Q は、 n 価の有機基であり、 X は、 $-O-$ 、 $-NH-$ または $-S-$ であり、 Z は、重合性官能基を1つ以上有する基である。

[2] 前記 n が、2～6の整数である、[1]の含フッ素化合物。

[3] 前記 Q が、 n 価の炭化水素基、または n 価の炭化水素基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基である、[1]または[2]の含フッ素化合物。

[4] 前記 Q の炭素数が2～24であり、前記 Q が炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する場合そのエーテル性酸素原子の数が1個または2個である、[3]の含フッ素化合物。

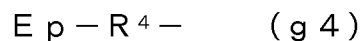
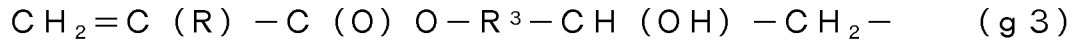
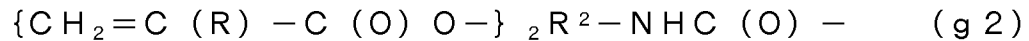
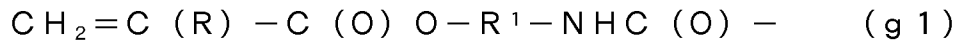
[5] 前記 X が、 $-O-$ である、[1]～[4]のいずれかの含フッ素化合物。

[6] 前記重合性官能基が、重合性炭素-炭素二重結合を有する基またはエポキシ基である、[1]～[5]のいずれかの含フッ素化合物

[7] 前記重合性炭素-炭素二重結合を有する基が、(メタ)アクリロイル基である、[6]の含フッ素化合物。

[8] 前記 Z が、該 Z に隣接する酸素原子と結合する側の末端に $-NH C(O)-$ (ただし、 $-NH C(O)-$ の炭素原子が Z に隣接する酸素原子と結合する。)を有する、[1]～[7]のいずれかの含フッ素化合物。

[0008] [9] 前記 Z が、下式 (g 1) で表される基、下式 (g 2) で表される基または下式 (g 3) で表される基である、[1] ~ [5] のいずれかの含フッ素化合物。



ただし、R は、水素原子またはメチル基であり、R¹ は、炭素数 1 ~ 6 のアルキレン基、または炭素数 2 ~ 6 のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を 1 つ以上有する基であり、R² は、炭素数 1 ~ 4 のアルカントリイル基、または炭素数 2 ~ 4 のアルカントリイル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を 1 つ以上有する基であり、R³ は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、または炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を 1 つ以上有する基であり、R⁴ は、炭素数 1 ~ 5 のアルキレン基、または炭素数 2 ~ 5 のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を 1 つ以上有する基である。Ep は、エポキシ基である。

[0009] [10] 前記 [1] ~ [9] のいずれかの含フッ素化合物の 1 種以上と、重合開始剤とを含む、硬化性組成物。

[11] 重合性官能基を 1 つ以上有する化合物（ただし、前記含フッ素化合物を除く。）をさらに含む、[10] の硬化性組成物。

[12] 前記重合開始剤が、光重合開始剤である、[10] または [11] の硬化性組成物。

[13] 前記 [10] ~ [12] のいずれかの硬化性組成物を硬化してなる、硬化物。

発明の効果

[0010] 本発明の含フッ素化合物および硬化性組成物によれば、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を得ることができる。

本発明の硬化物は、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い。

発明を実施するための形態

[0011] 本明細書において、式（１）で表される化合物を化合物（１）とも記す。

他の式で表される化合物についても同様に記す。

本明細書において、また、式（g 1）で表される基を基（g 1）とも記す。他の式で表される基についても同様に記す。

[0012] 本明細書における下記の用語の意味は以下の通りである。

「重合性官能基」とは、ラジカル重合またはカチオン重合し得る基を意味する。

「（メタ）アクリロイル基」とは、アクリロイル基およびメタクリロイル基の総称である。

「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートおよびメタクリレートの総称である。

「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミドおよびメタクリルアミドの総称である。

[0013] <含フッ素化合物>

本発明の含フッ素化合物（以下、「化合物（A）」とも記す。）は、下式（A）で表される化合物である。



[0014] nは、1以上の整数である。nとしては、硬化性組成物の粘度を高くできる点、硬化物の耐熱性、機械的強度等に優れる点から、2以上が好ましく、化合物（A）の製造のしやすさ、化合物（A）の取り扱いのしやすさの点から、2～6がより好ましく、2～4がさらに好ましい。

[0015] Qは、n価の有機基である。Qとしては、原料の入手のしやすさおよびコストの点から、n価の炭化水素基、またはn価の炭化水素基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基が好ましく、n価の炭化水素基が特に好ましい。エーテル性酸素原子の数は1～3個が好ましく、1個または2個がより好ましい。

Qの炭素数は、原料の入手のしやすさ、化合物（A）の製造のしやすさ、

およびアッベ数の点から、 $2 \sim 24$ が好ましく、 $2 \sim 12$ がより好ましく、 $2 \sim 5$ がさらに好ましい。

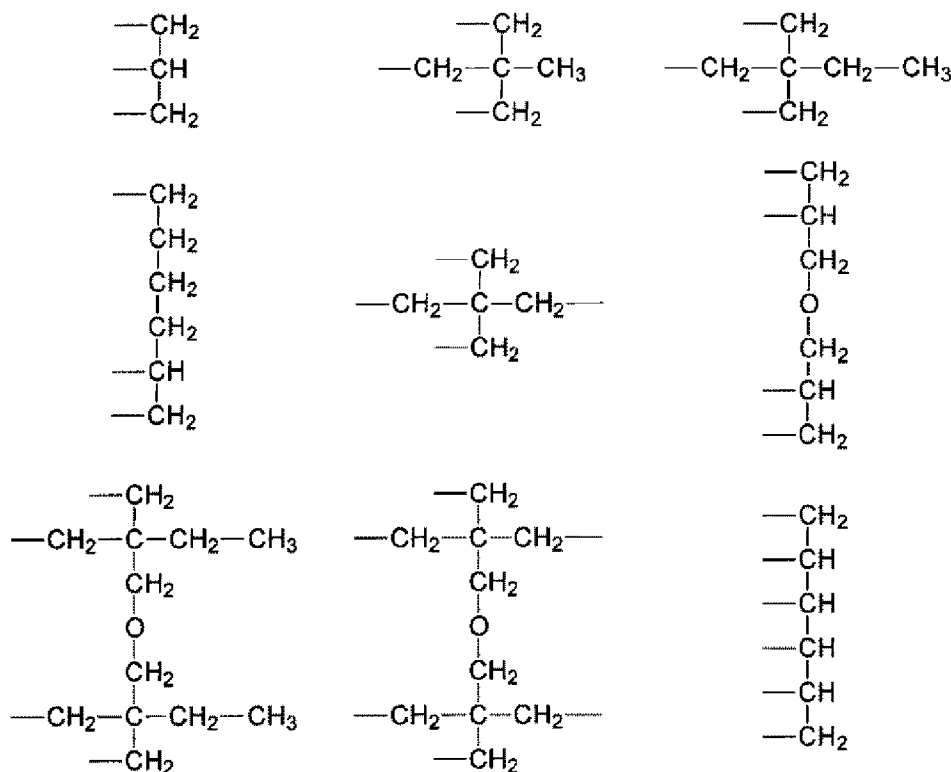
[0016] 1 価の Q としては、アルキル基や炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するアルキル基が挙げられる。1 価の Q の炭素数としては、 $1 \sim 8$ が好ましい。具体的には、たとえば、 CH_3CH_2- 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 等が挙げられる。

2 価の Q としては、アルキレン基や炭素原子間にエーテル性酸素原子を有するアルキレン基が挙げられる。2 価の Q の炭素数としては、 $2 \sim 12$ が好ましい。具体的には、たとえば、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等が挙げられる。

3 価以上の Q としては、 $3 \sim 6$ 価の炭化水素基や炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する $3 \sim 6$ 価の炭化水素基が挙げられる。3 価以上の Q の炭素数としては、 $3 \sim 12$ が好ましい。具体的には、たとえば、下記の基等が挙げられる。

[0017]

[化1]



[0018] Xは、 ---O--- 、 ---NH--- または ---S--- である。Xとしては、化合物（A）の製造のしやすさの点から、 ---O--- が好ましい。

[0019] Zは、重合性官能基を1つ以上有する基である。

1つのZが有する重合性官能基の数は、原料の入手のしやすさ、化合物（A）の製造のしやすさの点から、1または2が好ましい。

[0020] 重合性官能基としては、ラジカル重合し得る基またはカチオン重合し得る基が挙げられる。重合性官能基としては、比較的低温かつ短時間で容易に硬化物を製造できる点から、ラジカル重合し得る基が好ましい。

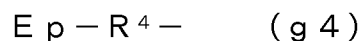
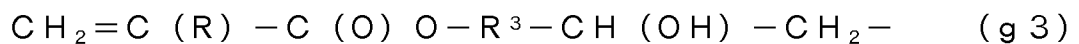
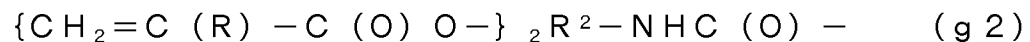
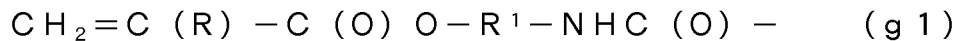
[0021] ラジカル重合し得る基としては、重合性炭素－炭素二重結合を有する基が挙げられる。

重合性炭素－炭素二重結合を有する基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、3－ブテニル基、トリフルオロビニル基等が挙げられる。ラジカル重合し得る基としては、硬化性に優れる点から、（メタ）アクリロイル基が好ましく、アクリロイル基がより好ましい。

[0022] カチオン重合し得る基としては、開環反応性を有する環状エーテルを有する基が挙げられる。開環反応性を有する環状エーテル基としては、エポキシ基、オキセタニル基等が挙げられ、エポキシ基が好ましい。

[0023] Zとしては、硬化性組成物の粘度が高くなり、成形性に優れる点から、Zに隣接する酸素原子と結合する側の末端に —NHC(O)— または $\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—}$ を有するものが好ましく、 —NHC(O)— を有するものがより好ましい。ただし、 —NHC(O)— の炭素原子または $\text{—CH(OH)—CH}_2\text{—}$ の CH_2 の炭素原子がZに隣接する酸素原子と結合する。

[0024] Zとしては、光硬化によって硬化物を容易に製造できる点、さらに、原料の入手のしやすさ、化合物(A)の製造のしやすさの点から、基(g1)、基(g2)、基(g3)または基(g4)が好ましく、硬化性組成物の粘度が高くなり、成形性に優れる点から、基(g1)または基(g2)がより好ましい。



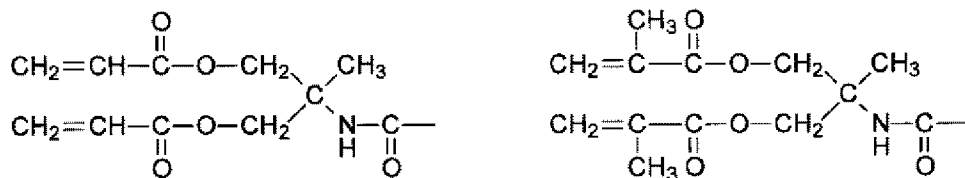
ただし、Rは、水素原子またはメチル基であり、 R^1 は、炭素数1～6のアルキレン基、または炭素数2～6のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、 R^2 は、炭素数1～4のアルカントリイル基、または炭素数2～4のアルカントリイル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、 R^3 は、炭素数1～5のアルキレン基、または炭素数2～5のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、 R^4 は、炭素数1～5のアルキレン基、または炭素数2～5のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基である。Epは、エポキシ基である。

[0025] 基(g1)および基(g3)としては、たとえば、下記の基が挙げられる。

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{O})-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{O})-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{O})-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-\text{NHC}(\text{O})-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})\text{O}-(\text{CH}_2)_4\text{OCH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$ 。

基 (g 2) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。

[化2]



[0026] 基 (g 4) としては、たとえば、下記の基が挙げられる。

$\text{Ep}-\text{CH}_2-$ 。

[0027] 化合物 (A) における $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHCFCF}_2-$ は、後述する化合物 (A) の原料である化合物 (2) に由来する構造である。化合物 (A) が該構造を有することによって、耐熱性および離型性に優れ、アップ数が高い硬化物を得ることができる。また、該構造が水素原子を有するため、水素原子がすべてフッ素原子に置換された構造に比べ、化合物 (A) と他の成分との相溶性がよい。

[0028] 化合物 (A) のフッ素含有量は、25質量%以上が好ましく、30質量%以上がより好ましく、35質量%以上がさらに好ましい。化合物 (A) のフッ素含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化物の耐熱性および離型性にさらに優れ、硬化物のアップ数がさらに高い。

[0029] 化合物 (A) の粘度は、500~10000 mPa・s が好ましく、10

00～5000 mPa・s がより好ましく、1000～2000 mPa・s がさらに好ましい。化合物（A）の粘度が前記範囲の下限值以上であれば、硬化性組成物の粘度が高くなり、成形性に優れる。化合物（A）の粘度が前記範囲の上限値以下であれば、化合物（A）を取り扱いやすい。

[0030] 化合物（A）の波長589 nmの光に対する屈折率は、1.42未満が好ましく、1.40未満がより好ましい。屈折率が前記範囲の上限値以下であれば、化合物（A）の硬化物と空気界面における反射を十分に低減できる。化合物（A）の波長589 nmの光に対する屈折率の下限値は1.32である。

[0031] 化合物（A）の下式（I）から求めたアッペ数は、55以上が好ましく、60以上がより好ましい。アッペ数が前記範囲の下限值以上であれば、硬化物とガラス基材とを組み合わせる用いる場合、色収差が発生しにくい。アッペ数は高ければ高いほどよく、上限は特に限定されないが、有機物であることを考慮すると70程度である。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (I)$$

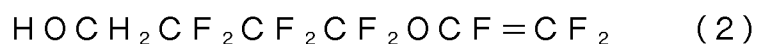
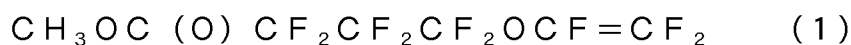
ただし、 ν_D は、アッペ数であり、 n_D は、波長589 nmの光に対する屈折率であり、 n_F は、波長486 nmの光に対する屈折率であり、 n_C は、波長656 nmの光に対する屈折率である。

[0032] （化合物（A）の製造方法）

化合物（A）は、たとえば、下記の工程（i）～（iii）を有する方法によって製造できる。

[0033] 工程（i）：

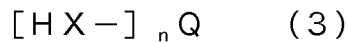
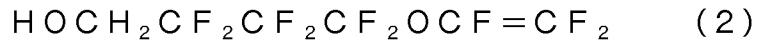
化合物（1）を還元剤（水素化ホウ素ナトリウム等）で還元して化合物（2）を得る。



[0034] 工程（ii）：

塩基性化合物（炭酸カリウム等）の存在下に、化合物（2）に化合物（3

) を付加反応させて化合物 (4) を得る。



ただし、n、Q、Xは、上述したとおりであり、好ましい形態も同様である。

[0035] XがーOーで、nが1である化合物(3)としては、メタノール、エタノール、ブタノール等が挙げられる。

XがーOーで、nが2である化合物(3)としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

XがーOーで、nが3である化合物(3)としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等が挙げられる

XがーOーで、nが4である化合物(3)としては、ジグリセリン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン等が挙げられる。

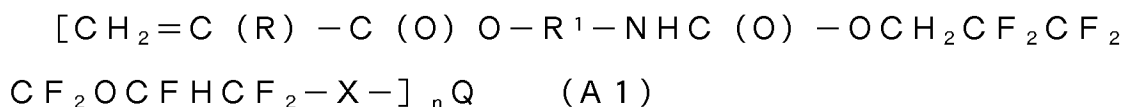
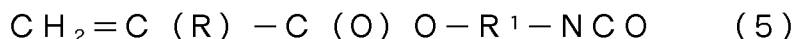
XがーOーで、nが6である化合物(3)としては、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等が挙げられる。

[0036] XがーNHーである化合物(3)としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1, 4-シクロヘキサジアミン、1, 2, 3-プロパントリアミン、1, 6, 11-ウンデカントリアミン等が挙げられる。

XがーSーである化合物(3)としては、1, 2-エタンジチオール、1, 3-プロパンジチオール、1, 6-ヘキサンジチオール、エタン-1, 1, 1-トリチオール、1, 4-シクロヘキサンジチオール、2, 5-ジメルカプトメチル-1, 4-ジチアン、チオシアヌル酸等が挙げられる。

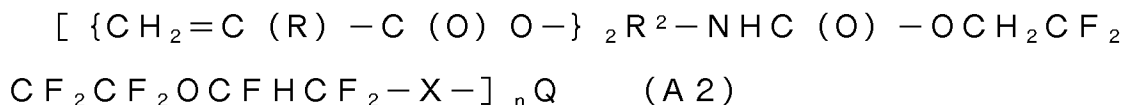
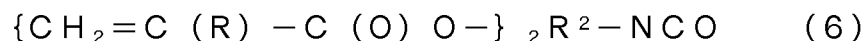
[0037] 工程(i i i) :

Zが基（g 1）である場合、ウレタン化触媒（ジブチル錫ジラウレート等）の存在下に、化合物（4）と化合物（5）とを反応させて化合物（A 1）を得る。化合物（5）としては、2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート等のアクリロイルオキシアルキルイソシアネートが挙げられる。



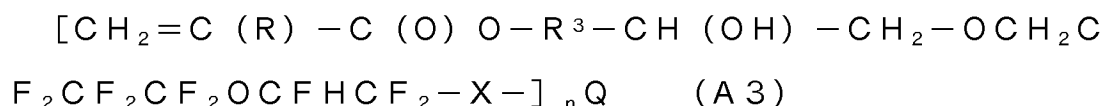
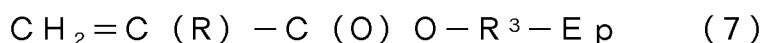
ただし、n、Q、X、R、R¹は、上述したとおりであり、好ましい形態も同様である。

[0038] Zが基（g 2）である場合、ウレタン化触媒（ジブチル錫ジラウレート等）の存在下に、化合物（4）と化合物（6）とを反応させて化合物（A 2）を得る。化合物（6）としては、1, 1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート等が挙げられる。



ただし、n、Q、X、R、R²は、上述したとおりであり、好ましい形態も同様である。

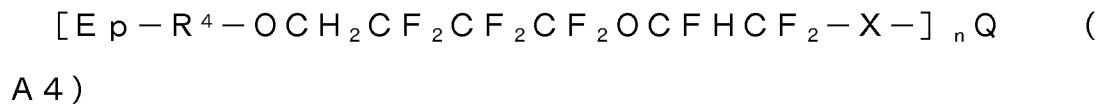
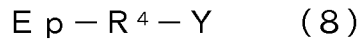
[0039] Zが基（g 3）である場合、化合物（4）と化合物（7）とを反応させて化合物（A 3）を得る。化合物（7）としては、グリシジルアクリレート等が挙げられる。



ただし、n、Q、X、R、R³は、上述したとおりであり、好ましい形態も

同様である。E p は、エポキシ基である。

[0040] Z が基 (g 4) である場合、化合物 (4) と化合物 (8) とを反応させて化合物 (A 4) を得る。化合物 (8) としては、エピクロルヒドリン等が挙げられる。



ただし、n、Q、X、R⁴、E p は、上述したとおりであり、好ましい形態も同様である。Y は、ハロゲン基である。

[0041] (作用機序)

以上説明した化合物 (A) にあっては、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFHC}_2\text{F}_5-$ の構造を有するため、該化合物 (A) を含む硬化性組成物を硬化させることによって、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を得ることができる。

[0042] <硬化性組成物>

本発明の硬化性組成物は、化合物 (A) と、重合開始剤とを必須成分として含む。

本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、化合物 (A) 以外の、重合性官能基を 1 つ以上有する化合物、添加剤等を含んでいてもよい。化合物 (A) 以外の、硬化性官能基を 1 つ以上有する化合物を、以下、「化合物 (C)」と記す。

[0043] (化合物 (A))

化合物 (A) は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

化合物 (A) の製造の際、化合物 (3) の $[\text{HX}-]_n\text{Q}$ として n が 2 以上の化合物を用いた場合、一部の HX- が未反応の化合物も生成する場合がある。そのため、得られる生成物は、 $[\text{Z}-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCFH}$

C F₂—X—」の数がそれぞれ異なる複数種の化合物（A）の混合物となる場合がある。該混合物を精製することなく硬化性組成物の調製に用いると、得られる硬化性組成物は、複数種の化合物（A）を含むこととなる。

[0044] （重合開始剤）

重合開始剤は、化合物（A）のZが有する重合性官能基の種類、硬化方法（光硬化または熱硬化）等に応じて適宜選択される。

重合開始剤としては、光重合開始剤または熱重合開始剤が挙げられる。重合開始剤としては、硬化物の製造のしやすさの点から、光重合開始剤が好ましい。

[0045] 光重合開始剤としては、光を吸収することによってラジカルを発生する光ラジカル重合開始剤、光を吸収することによってカチオンを発生する光カチオン重合開始剤等が挙げられる。光重合開始剤としては、硬化物の製造のしやすさの点から、光ラジカル重合開始剤が好ましい。

[0046] 光ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、オキシフェニル酢酸エステル系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、チオキサントン系光重合開始剤、ベンジルー（ α -エトキシカルボニル）- α -モノオキシム、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファーキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート等が挙げられる。感度および相溶性の点から、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、ベンゾイン系光重合開始剤またはベンゾフェノン系光重合開始剤が好ましい。

[0047] 光カチオン重合開始剤としては、光の照射を受けてカチオン（酸）を発生する光酸発生剤等が挙げられる。

光酸発生剤としては、スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩

等が挙げられる。

光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0048] 熱重合開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド等が挙げられる。分解温度の点から、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシドが好ましい。

熱重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0049] (化合物(C))

化合物(C)の重合性官能基は、化合物(A)の重合性官能基がラジカル重合し得る基である場合、ラジカル重合し得る基であり、化合物(A)の重合性官能基がカチオン重合し得る基である場合、カチオン重合し得る基である。化合物(C)の重合性官能基としては、化合物(C)同士の重合性および化合物(A)と化合物(C)との共重合性の点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0050] 化合物(C)は、他の成分を溶解させたり、硬化性組成物の感度を向上させたりする成分である。特に、各成分の相溶性を向上させる効果がある。各成分の相溶性がよければ、硬化性組成物の調製時の泡立ちが抑えられ、フィルタを通しやすくなる等、硬化性組成物の調製が容易となり、また、均一な硬化性組成物が得られる。さらに、均質な硬化物が得られることによって、離型性、機械的強度を充分に発揮できる。また、化合物(C)の種類によっては、硬化性組成物の硬化物のドライエッチング耐性、ウェットエッチング耐性、透明性、粘度、屈折率、硬度、機械的強度、柔軟性、基材との密着性等の諸物性を調整できる。

[0051] 化合物(C)としては、フッ素原子を有し、重合性官能基を1つ以上有する化合物(C)およびフッ素原子を有さず、重合性官能基を1つ以上有する

化合物（C）が挙げられる。

- [0052] 重合性官能基がラジカル重合し得る基である、フッ素原子を有する化合物（C）としては、フルオロ（メタ）アクリレート、フルオロジエン、フルオロビニルエーテル、フルオロ環状モノマー等が挙げられ、相溶性の点から、フルオロ（メタ）アクリレートが好ましい。

フルオロ（メタ）アクリレートとしては、たとえば、国際公開第2010/064609号において化合物（B）として例示されたものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

- [0053] 重合性官能基がラジカル重合し得る基である、フッ素原子を有しない化合物（C）としては、単官能（メタ）アクリレート、多官能（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミドおよびその誘導体、ウレタンアクリレート等が挙げられる。

単官能（メタ）アクリレートとしては、たとえば、国際公開第2010/064609号において化合物（C）として例示されたものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

多官能（メタ）アクリレートとしては、たとえば、国際公開第2010/064609号において化合物（F）として例示されたものが挙げられ、好ましい形態も同様である。

ウレタンアクリレートとしては、新中村化学工業社製のUA-160TM、UA-4200、U-4HA、UA-122P、共栄社化学社製のUA-510H、UA-306I、UA-306T、UA-306H、AH-600、ジウレタンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

化合物（C）は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0054] （添加剤）

添加剤としては、界面活性剤、酸化防止剤（耐熱安定剤）、チクソトロピック剤、消泡剤、耐光安定剤、ゲル化防止剤、光増感剤、樹脂、金属酸化物微粒子、炭素化合物、金属微粒子、シランカップリング剤、他の有機化合物

等が挙げられる。

[0055] (硬化性組成物中の各成分の含有割合)

化合物(A)の割合は、硬化性組成物に対して、50質量%以上が好ましく、60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がさらに好ましい。化合物(A)の割合が前記範囲の下限值以上であれば、化合物(A)による効果が充分に発揮される。化合物(A)の割合の上限値は、99.9質量%が好ましく、99質量%がより好ましい。

[0056] 重合開始剤の割合は、硬化性組成物に対して、0.1～10質量%が好ましく、1～5質量%がより好ましい。重合開始剤の割合が前記範囲の下限值以上であれば、容易に硬化物を形成できる。重合開始剤の割合が前記範囲の上限值以下であれば、均一に混合することができることから、硬化物に残存する重合開始剤が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0057] 化合物(C)の割合は、硬化性組成物に対して、0～49.9質量%が好ましく、0～30質量%がより好ましい。化合物(C)の割合が前記範囲の上限值以下であれば、化合物(A)による効果が充分に発揮される。

[0058] 添加剤の割合は、硬化性組成物の100質量%のうち、0～10質量%が好ましく、0～5質量%がより好ましい。添加剤の割合が前記範囲の上限值以下であれば、硬化性組成物を均一に混合でき、均質な硬化性組成物が得られる。

[0059] 本発明の硬化性組成物を塗布等に使用する場合は、本発明の硬化性組成物に溶剤を添加して塗布用組成物とすることができる。ただし、本発明の硬化性組成物は実質的に溶剤を含まない組成物を意味する。

塗布用組成物を使用する場合は基材等に塗布用組成物を塗布して塗布用組成物からなる塗布膜を形成し、次いで塗布膜から溶剤を除去して本発明の硬化性組成物の膜を形成し、その後本発明の硬化性組成物の膜を硬化させる。

溶剤としては、化合物(A)および重合開始剤を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができ、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶剤が好ましい。

本発明において上記塗布用組成物を使用する場合、硬化性組成物に添加する溶剤の量は、目的の粘度、塗布性、目的とする膜厚等によって適宜調整すればよい。

[0060] (作用機序)

以上説明した本発明の硬化性組成物にあっては、 $-OCH_2CF_2CF_2CF_2OCFHC F_2-$ の構造を有する化合物(A)を含むため、硬化性組成物を硬化させることによって、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い硬化物を得ることができる。

[0061] <硬化物>

本発明の硬化物は、本発明の硬化性組成物を硬化してなるものである。本発明の硬化物を基材の表面に形成して、本発明の硬化物からなる層と基材からなる層とを有する積層体としてもよい。

[0062] 硬化物の波長589nmの光に対する屈折率は、1.45以下が好ましく、1.43以下がより好ましい。屈折率が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物と空気界面における反射を十分に低減できる。硬化物の波長589nmの光に対する屈折率の下限値は1.35である。

[0063] 硬化物の上式(1)から求めたアッペ数は、55以上が好ましく、60以上がより好ましい。アッペ数が前記範囲の下限値以上であれば、ガラス基材と組み合わせて用いる場合、色収差が発生しにくい。アッペ数は高ければ高いほどよく、上限は特に限定されないが、有機物であることを考慮すると70程度である。

[0064] (硬化物の製造方法)

本発明の硬化物を製造する方法としては、微細パターンの反転パターンを表面に有するモールドと硬化性組成物とを接触させた状態で該硬化性組成物を硬化させて、微細パターンを表面に有する硬化物を形成する方法が挙げられる。

硬化方法は、光硬化または熱硬化が挙げられ、重合開始剤に応じて適宜選択すればよい。硬化方法としては、硬化物の製造のしやすさの点から、光硬

化が好ましい。

[0065] (作用機序)

以上説明した本発明の硬化物にあっては、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{HCF}_2-$ の構造を有する化合物(A)を含む硬化性組成物を硬化してなるものであるため、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高い。

実施例

[0066] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例1～7は実施例であり、例8～10は比較例である。

[0067] (化合物の粘度)

化合物(A)等の化合物の粘度は、動的粘弾性測定装置(Anton Paar社製: Physica MCR301)を用いて、 10 s^{-1} の剪断速度における動的粘弾性を 25°C で測定し、求めた。

[0068] (化合物の屈折率)

化合物(A)等の化合物の屈折率は、アッペ屈折計(アタゴ社製多波長アッペ屈折計: DR-M2)を用い、温度: 25°C 、波長: 589 nm において測定した。

[0069] (化合物のアッペ数)

化合物(A)等の化合物のアッペ数は、アッペ屈折計(同上)を用い、温度: 25°C で、波長: 589 nm 、 486 nm 、および 656 nm のそれぞれの屈折率を測定し、下式(1)から算出した。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad (1)$$

ただし、 ν_D は、アッペ数であり、 n_D は、波長 589 nm の光に対する屈折率であり、 n_F は、波長 486 nm の光に対する屈折率であり、 n_C は、波長 656 nm の光に対する屈折率である。

[0070] (硬化物の屈折率)

シリコンウエハの表面に硬化性組成物を塗布し、高圧水銀ランプから紫外線を露光量: 1000 mJ/cm^2 で照射して、膜状の硬化物を形成した。屈

折率測定装置（米国メトリコン社製プリズムカプラ：2010/M）を用いて、膜状の硬化物の波長473nm、594nmおよび658nmの光に対する屈折率を測定し、装置付属のMetriton Fitを用いて波長589nmの光に対する屈折率を算出した。

[0071] （硬化物のアッペ数）

上述の装置付属のMetriton Fitを用いて各波長における屈折率を算出し、上式（I）からアッペ数を算出した。

[0072] （硬化物の耐熱性）

ガラス基材の表面に硬化性組成物を塗布し、高圧水銀ランプから紫外線を露光量：3000mJ/cm²で照射して、膜状の硬化物を形成し、サンプルを得た。サンプルの波長450nmの光に対する透過率を、紫外・可視・近赤外分光光度計（島津製作所社製：Solid Spec-3700）を用いて測定した。サンプルを、空気雰囲気下125℃で800時間加熱した。加熱後のサンプルの波長450nmの光に対する透過率を、紫外・可視・近赤外分光光度計（同上）を用いて測定した。下式（II）から透過率の変化率を求めた。

透過率の変化率（％）＝（加熱前の透過率－加熱後の透過率）／加熱前の透過率×100 （II）

下記基準で硬化物の耐熱性を評価した。

○（良）：透過率の変化率が15％未満である。

×（不良）：透過率の変化率が15％以上である。

[0073] （硬化物の離型性）

2枚のガラス基材で硬化性組成物を挟み込み、高圧水銀ランプから紫外線を露光量：3000mJ/cm²で照射して硬化させた。硬化物からガラス基材を剥がす際の離型性を下記基準で評価した。

○（良）：硬化物からガラス基材が容易に剥がれた。

×（不良）：硬化物からガラス基材を剥がすことが困難であった、または硬化物において凝集破壊が起こった。

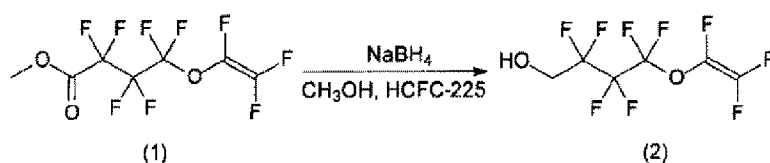
[0074] (硬化物の水接触角)

接触角計（協和界面科学社製、ポータブル接触角計PCA-1）を用いて純水の接触角を4回測定し、算術平均値を求め、これを硬化物の水接触角とした。硬化物の水接触角は、硬化物の離型性の目安となるが、この値のみで石英等のモールドからの離型性を判断できるものではないということも言うまでもない。

[0075] (例1)

工程(i)：

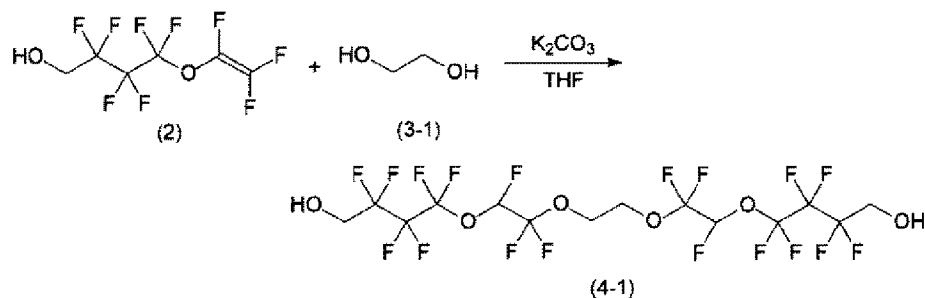
[化3]



[0076] 500 mLの三つ口フラスコに、水素化ホウ素ナトリウムの16.5 gおよびHCFC-225（旭硝子社製、アサヒクリン（登録商標）AK-225）の200 gを加えて氷浴中で攪拌した。これに、化合物(1)（旭硝子社製）の200 gおよびメタノールの27.2 gの混合物を内温が15℃を超えないようゆっくりと滴下した。全量を滴下後、氷浴中につけたまま2時間攪拌した。2 NのHClの250 mLを投入し、反応を終了させた。反応液を水および飽和食塩水により3回洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、固体をろ過によって取り除き、減圧蒸留により溶媒を除去し、無色透明液体である化合物(2)を得た。収量は168 g（収率92%）であった。生成物をガスクロマトグラフィにより分析したところ、化合物(2)が純度98.7%で生成しており、未反応の化合物(1)は検出されなかった。この生成物を精製することなく、次の工程(ii)に供した。

[0077] 工程(ii)：

[化4]



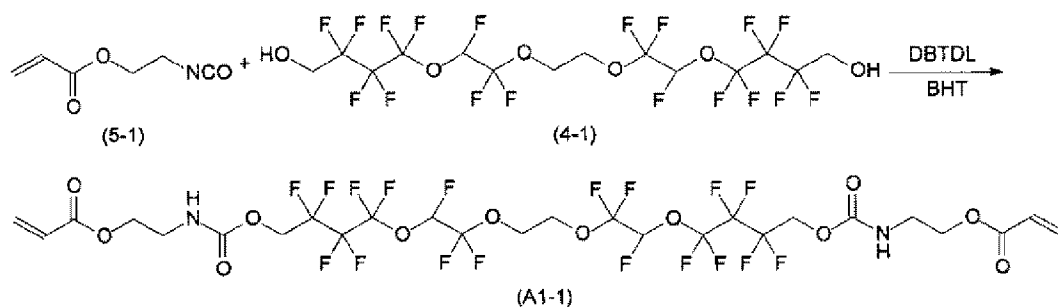
[0078] 500 mL の三つ口フラスコに、エチレングリコール（化合物（3-1））の15 g、炭酸カリウムの73 gおよびテトラヒドロフラン（THF）の200 mLを加え、反応系中に窒素ガスを吹き込み不活性雰囲気とした。60℃で攪拌しながら、これに、化合物（2）の134 gを徐々に滴下した。全量滴下後、60℃で8時間攪拌した。薄層クロマトグラフィ（TLC）により原料が消費されていることを確認後、1 Nの塩酸を反応液が透明になるまで加えて中和し、反応を終了させた。反応液をHCF₃-225で2回洗浄後、HCF₃-225を回収し、さらに飽和食塩水により洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、固体をろ過によって取り除き、溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物（4-1）を得た。収量は108 g（収率72.3%）であった。この生成物を次の工程（iii）に供した。

[0079] 化合物（4-1）のNMRスペクトル；

¹H-NMR（300MHz、溶媒：CD₃COCD₃、基準：TMS）δ（ppm）：3.54, 3.65, 3.85, 5.54。

[0080] 工程（iii）：

[化5]



[0081] 200 mL の三口フラスコに、化合物 (4-1) の 60 g を仕込み、減圧下、攪拌しながら 90℃ に昇温後、3 時間脱水した。常圧に戻し、50℃ に温度を下げ、ジブチルヒドロキシルエン (BHT) の 0.17 g および化合物 (5-1) (昭和電工社製、カレンズ (登録商標) AOI) の 30 g を加え、60℃ に昇温後 1 時間反応させ、ジブチル錫ジラウレート (DBTDL) の 0.006 g を加え、6 時間攪拌した。反応完了は FT-IR によりイソシアネート由来ピーク (2250 cm⁻¹ 付近) が消失していることを目安とした。反応液をカラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物 (A1-1) を得た。収量は 60.4 g (収率 69.1%) であった。評価結果を表 1 に示す。

[0082] 化合物 (A1-1) の NMR スペクトル；

¹H-NMR (300 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm) : 3.15, 3.54, 4.58, 4.66, 5.54, 5.69, 6.05, 6.27, 8.03。

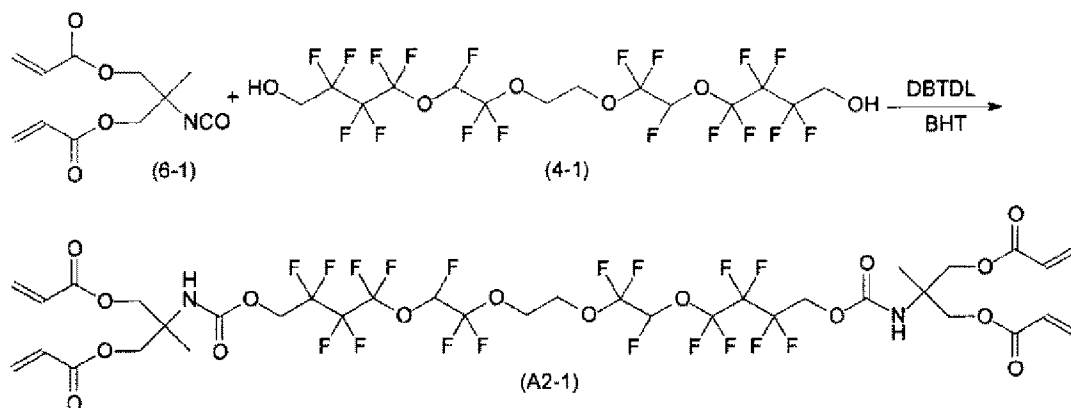
[0083] 硬化性組成物：

化合物 (A1-1) の 10 g および光重合開始剤 (BASF 社製、IRGACURE (登録商標) 184) の 0.3 g を混合し、例 1 の硬化性組成物を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0084] (例 2)

工程 (iii)：

[化6]



[0085] 化合物（５－１）の３０ｇのかわりに化合物（６－１）（昭和電工社製、カレンズ（登録商標）ＢＥ１）の５１ｇを用いた以外は、例１の工程（ｉｉ）と同様に行い、化合物（Ａ２－１）を得た。収量は８８．４ｇ（収率８３．１％）であった。評価結果を表１に示す。

[0086] 化合物（Ａ２－１）のＮＭＲスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ （３００ＭＨｚ、溶媒：ＣＤＣｌ_３、基準：ＴＭＳ） δ （ｐｐｍ）：１．５７，３．５４，４．６６，４．７１，５．５４，５．６９，６．０５，６．２７，８．０３。

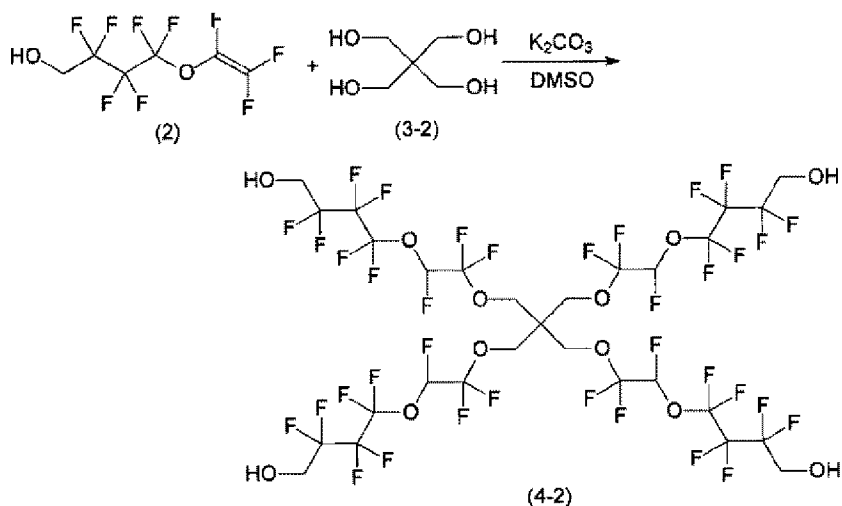
[0087] 硬化性組成物：

化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ２－１）を用いた以外は、例１と同様にして例２の硬化性組成物を得た。評価結果を表２に示す。

[0088] （例３）

工程（ｉｉ）：

[化７]

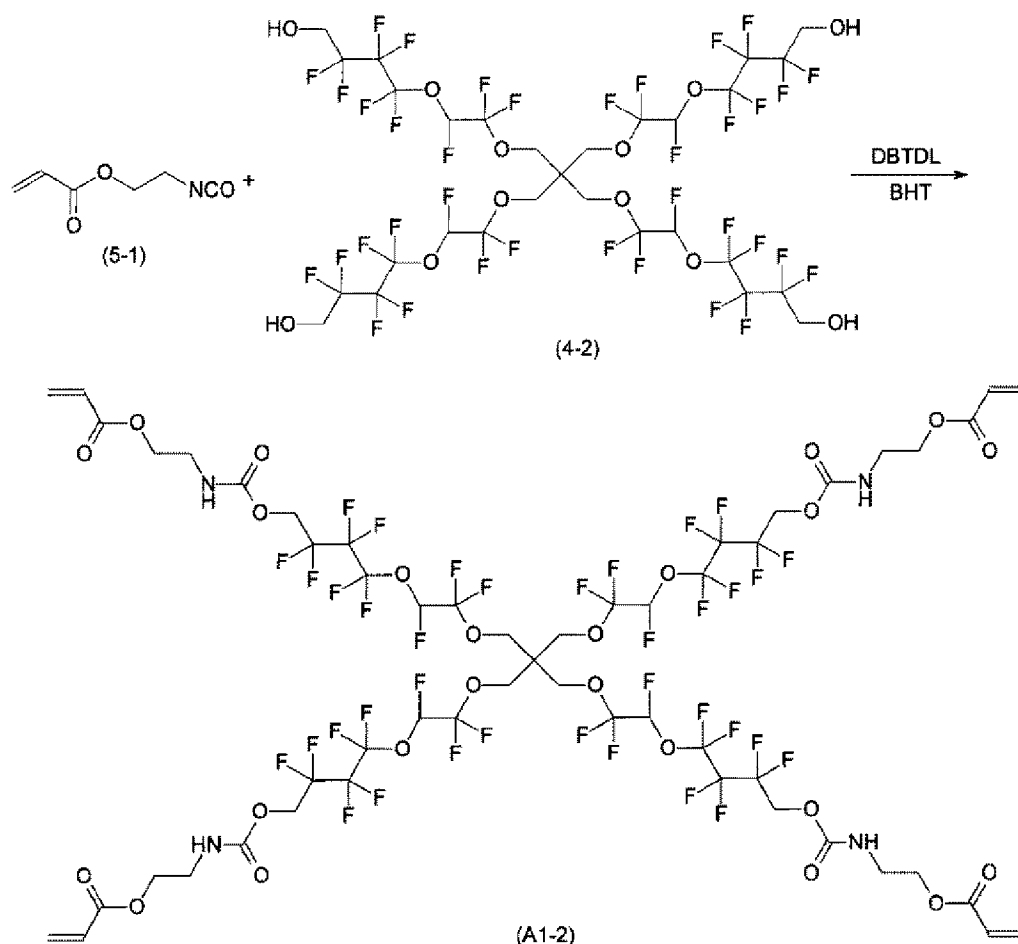


[0089] ５００ｍＬの三つ口フラスコに、ペンタエリスリトール（化合物（３－２））の１５ｇ、炭酸カリウムの６７ｇおよびジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）の２００ｍＬを加え、反応系中に窒素ガスを吹き込み不活性雰囲気とした。６０℃で攪拌しながら、これに、化合物（２）の１２３ｇを徐々に滴下した。全量滴下後、６０℃で８時間攪拌した。ＴＬＣにより原料が消費されていることを確認後、１Ｎの塩酸を反応液が透明になるまで加えることで中

和し、反応を終了させた。反応液をHCF C-225で2回洗浄後、HCF C-225層を回収し、さらに飽和食塩水により洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、固体をろ過によって取り除き、溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物(4-2)を得た。収量は63.7g(収率46.3%)であった。この生成物を次の工程(iii)に供した。

[0090] 工程(iii) :

[化8]



[0091] 200mLの三口フラスコに、化合物(4-2)の60gを仕込み、減圧下、撹拌しながら90℃に昇温後、3時間脱水した。常圧に戻し、50℃に温度を下げ、BHTの0.17gおよび化合物(5-1)の27gを加え、60℃に昇温後1時間反応させ、DBTDLの0.006gを加え6時間撹拌した。反応完了はFT-IRによりイソシアネート由来ピーク(225

0 cm⁻¹付近)が消失していることを目安とした。反応液をカラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物(A 1-2)を得た。収量は67.1 g (収率77.1%)であった。評価結果を表1に示す。

[0092] 化合物(A 1-2)のNMRスペクトル；

¹H-NMR (300 MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) δ (ppm) : 3.24, 3.27, 4.41, 5.54, 5.69, 6.05, 6.27, 8.23。

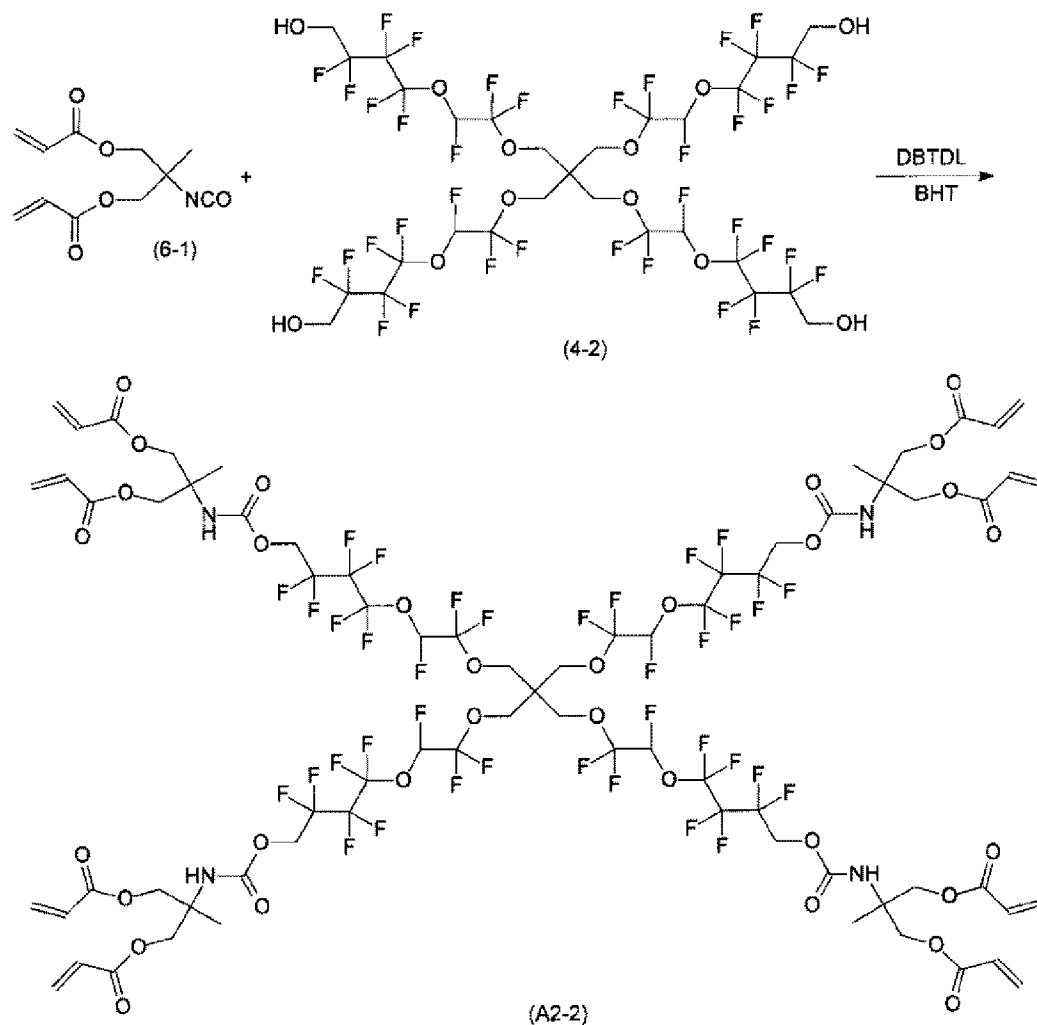
[0093] 硬化性組成物：

化合物(A 1-1)の代わりに化合物(A 1-2)を用いた以外は、例1と同様にして例3の硬化性組成物を得た。評価結果を表2に示す。

[0094] (例4)

工程(i i i)：

[化9]



[0095] 化合物（５－１）の２７ｇのかわりに化合物（６－１）の５１ｇを用いた以外は、例３の工程（ｉｉｉ）と同様に行い、化合物（Ａ２－２）を得た。収量は５０．４ｇ（収率４７．５％）であった。評価結果を表１に示す。

[0096] 化合物（Ａ２－２）のＮＭＲスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ （３００ＭＨｚ、溶媒： CDCl_3 、基準：ＴＭＳ） δ （ｐｐｍ）：１．３９，３．２７，４．３３，４．４０，５．５４，５．６９，６．０５，６．２７，８．２５。

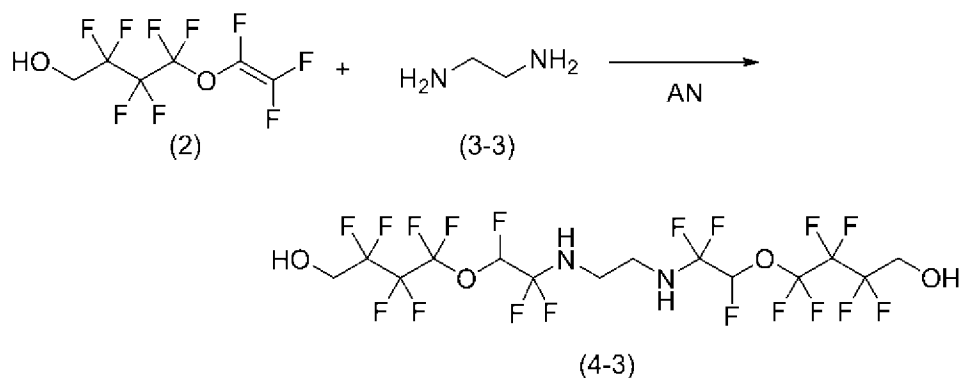
[0097] 硬化性組成物：

化合物（Ａ１－１）の代わりに化合物（Ａ２－２）を用いた以外は、例１と同様にして例４の硬化性組成物を得た。評価結果を表２に示す。

[0098] （例５）

工程 (i i) :

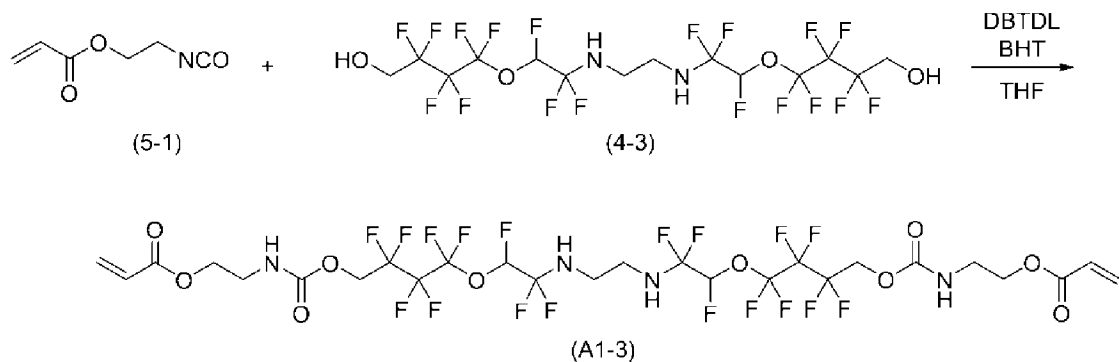
[化10]



[0099] 200 mL の三口フラスコに、エチレンジアミン（化合物（3-3））の1.1 g、アセトニトリル（AN）の50 mLを加え、反応系中に窒素ガスを吹き込み不活性雰囲気とした。これに、化合物（2）の10.0 gを徐々に滴下した。全量滴下後、60℃で8時間攪拌した。TLCにより原料が消費されていることを確認後、1 Nの塩酸を反応液が透明になるまで加えることで中和し、反応を終了させた。反応液をHCCF-225で2回洗浄後、HCCF-225層を回収し、さらに飽和食塩水により洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、固体をろ過によって取り除き、溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物（4-3）を得た。収量は4.5 g（収率43%）であった。この生成物を次の工程（iii）に供した。

[0100] 工程 (i i i) :

[化11]



[0101] 50 mLの三口フラスコに、化合物（4-3）の2 g、BHTの6 mg、DBTDLの2 mg、化合物（5-1）の1.1 gおよびTHFの20 mLを加え、室温で12時間攪拌した。反応完了はFT-IRによりイソシアネート由来ピーク（ 2250 cm^{-1} 付近）が消失していることを目安とした。反応液をカラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物（A1-3）を得た。収量は2.5 g（収率85%）であった。評価結果を表1に示す。

[0102] 化合物（A1-3）のNMRスペクトル；

$^1\text{H-NMR}$ （300 MHz、溶媒：Acetone- d_6 、基準：TMS） δ （ppm）：3.51, 4.24, 4.71, 5.89, 6.14, 6.35, 6.46, 7.03, 8.23。

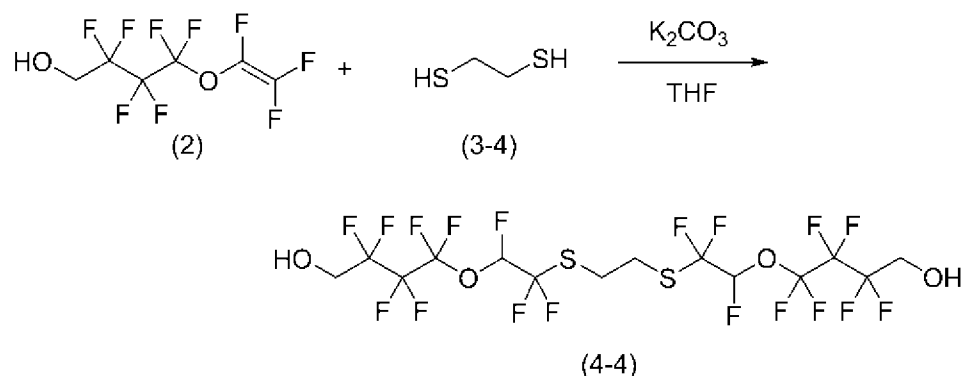
[0103] 硬化性組成物：

化合物（A1-1）の代わりに化合物（A1-3）を用いた以外は、例1と同様にして例5の硬化性組成物を得た。評価結果を表2に示す。

[0104] （例6）

工程（ii）：

[化12]

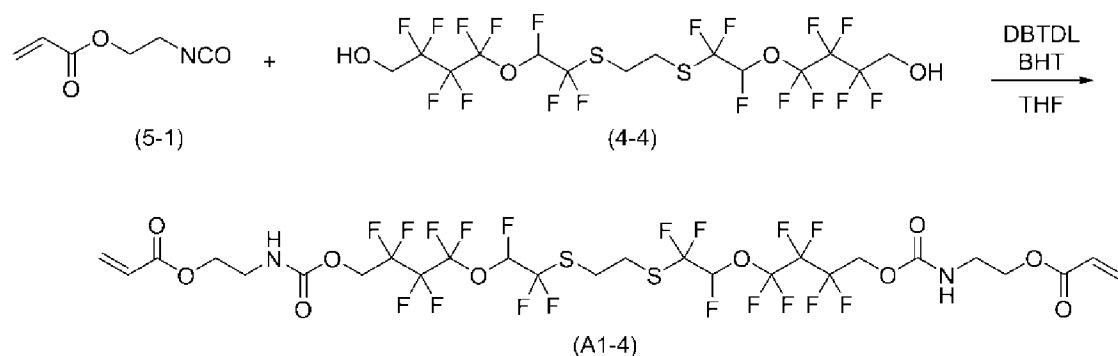


[0105] 200 mLの三口フラスコに、1,2-エタンジチオール（化合物（3-4））の0.94 g、炭酸カリウムの4.1 g、テトラヒドロフランの30 mLを加え、反応系中に窒素ガスを吹き込み不活性雰囲気とした。これに、化合物（2）の5.6 gを徐々に滴下した。全量滴下後、60℃で8時間攪拌した。TLCにより原料が消費されていることを確認後、1 Nの塩酸を反

反応液が透明になるまで加えることで中和し、反応を終了させた。反応液をHFC-225で2回洗浄後、HFC-225層を回収し、さらに飽和食塩水により洗浄した。硫酸ナトリウム上で乾燥させた後、固体をろ過によって取り除き、溶媒を減圧留去後、カラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物(4-4)を得た。収量は4.0g(収率61%)であった。この生成物を次の工程(iii)に供した。

[0106] 工程(iii)：

[化13]



[0107] 50mLの三口フラスコに、化合物(4-4)の2g、BHTの6mg、DBTDLの2mg、化合物(5-1)の1.2gおよびTHFの20mLを加え、室温で12時間攪拌した。反応完了はFT-IRによりイソシアネート由来ピーク(2250cm⁻¹付近)が消失していることを目安とした。反応液をカラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物(A1-4)を得た。収量は2.5g(収率85%)であった。評価結果を表1に示す。

[0108] 化合物(A1-4)のNMRスペクトル；

¹H-NMR(300MHz、溶媒：CDCl₃、基準：TMS) δ(ppm)：3.18, 3.50, 4.25, 5.86, 6.10, 6.41。

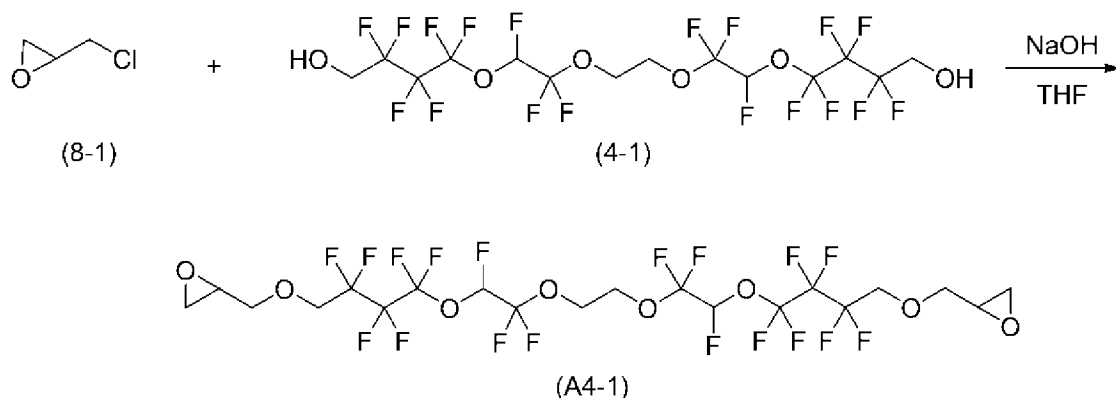
[0109] 硬化性組成物：

化合物(A1-1)の代わりに化合物(A4-1)を用いた以外は、例1と同様にして例6の硬化性組成物を得た。評価結果を表2に示す。

[0110] (例7)

工程 (i i i) :

[化14]



[0111] 50 mLの3ツ口フラスコに化合物(4-1)の2 g、細かく砕いた水酸化ナトリウムの0.57 g、THFの25 mLを加え、反応系中に窒素ガスを吹き込み不活性雰囲気とした。これに、エピクロロヒドリン(8-1)の1.27 gを徐々に滴下した。全量滴下後、50℃で6時間攪拌した。反応液を室温に戻した後、HFC-225の25 mLと飽和塩化アンモニウム水溶液の25 mLを加え、HFC-225層を抽出し、飽和食塩水で洗浄した。カラムクロマトグラフィにより精製し、無色透明液体である化合物(A4-1)を得た。収量は2.0 g(収率56%)であった。

[0112] 化合物 (A4-1) のNMRスペクトル:

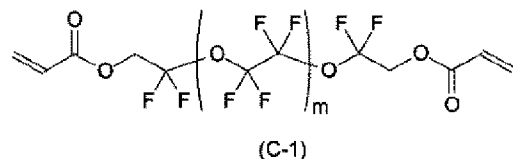
¹H-NMR (300MHz、溶媒：Acetone-d₆、基準：TMS)
δ (ppm) : 2.54, 2.72, 3.10, 3.44, 3.95, 4.06, 4.28, 6.39。

[0113] 硬化性組成物：

化合物（A 1－1）の代わりに化合物（A 4－1）を用い、光重合開始剤にC P I－2 1 0 S（サンアプロ社製）を用いた以外は、例 1 と同様にして例 7 の硬化性組成物を得た。評価結果を表 2 に示す。

[0114] (例8)

[化15]



[0115] 化合物（C－１）（新中村化学工業社製、NKエステル DA－F４EO、 $m = 2$ ）を用意した。評価結果を表１に示す。

化合物（A１－１）の代わりに化合物（C－１）を用いた以外は、例１と同様にして例８の硬化性組成物を得た。評価結果を表２に示す。

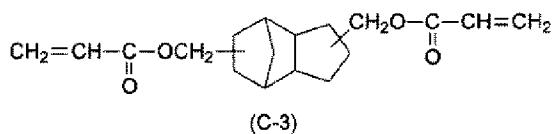
[0116] （例９）

化合物（C－２）としてポリエーテル骨格のウレタンアクリレート（新中村化学工業社製、NKオリゴ UA－１６０TM）を用意した。評価結果を表１に示す。

化合物（A１－１）の代わりに化合物（C－２）を用いた以外は、例１と同様にして例９の硬化性組成物を得た。評価結果を表２に示す。

[0117] （例１０）

[化16]



[0118] 化合物（C－３）（新中村化学工業社製、NKエステル A－DCP）を用意した。評価結果を表１に示す。

化合物（A１－１）の代わりに化合物（C－３）を用いた以外は、例１と同様にして例１０の硬化性組成物を得た。評価結果を表２に示す。

[0119]

[表1]

	化合物	フッ素含有量 [質量%]	粘度 [mPa・s]	屈折率 589nm	アッペ数 ν_D
例1	(A1-1)	38.0	1900	1.3898	60.9
例2	(A2-1)	31.2	1800	1.4180	62.4
例3	(A1-2)	37.7	1400	1.3916	64.2
例4	(A2-2)	31.0	1700	1.4298	60.5
例5	(A1-3)	37.4	1400	1.4155	56.1
例6	(A1-4)	36.0	1200	1.4294	53.0
例7	(A4-1)	45.8	50	1.3687	73.7
例8	(C-1)	44.0	12	1.3558	61.3
例9	(C-2)	0	110000	1.4819	54.1
例10	(C-3)	0	120	1.5102	47.9

[0120] [表2]

	硬化物				
	屈折率 589nm	アッペ数 ν_D	耐熱性	離型性	水接触角 [°]
例1	1.4086	62.9	○	○	83.2
例2	1.4426	58.4	○	○	81.4
例3	1.4176	61.1	○	○	82.5
例4	1.4500	65.8	○	○	80.9
例5	1.4483	57.7	○	○	78.3
例6	1.4530	55.1	○	○	83.5
例7	1.3914	71.2	○	○	80.2
例8	1.3900	62.6	×	○	91.4
例9	1.4894	55.1	×	×	75.0
例10	1.5336	52.4	×	○	68.6

[0121] 例 1 ～ 7 の化合物（A）を含む硬化性組成物からなる硬化物は、耐熱性および離型性に優れ、アッペ数が高かった。

例 8 の化合物（A）以外の含フッ素化合物を含む硬化性組成物からなる硬化物は、離型性に優れ、アッペ数が高かったものの、耐熱性が劣った。

例 9 の非フッ素系のウレタンオリゴマーを含む硬化性組成物からなる硬化物は、耐熱性および離型性に劣り、アッペ数が低かった。

例 10 の非フッ素系の多環式骨格を有する化合物を含む硬化性組成物からなる硬化物は、離型性に優れていたものの、耐熱性に劣り、アッペ数が低かった。

産業上の利用可能性

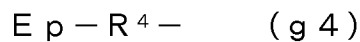
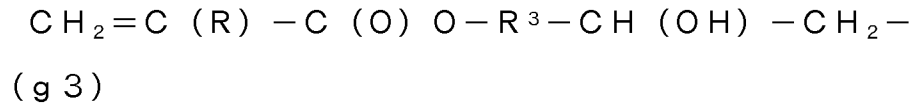
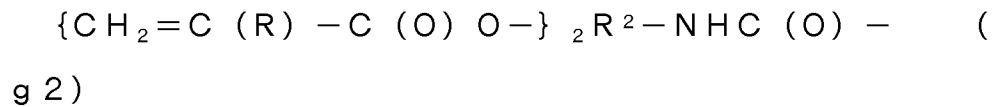
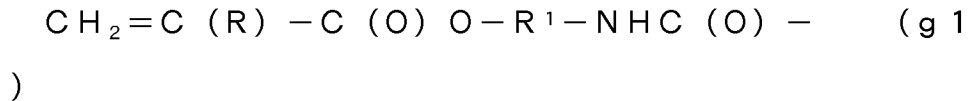
[0122] 本発明の含フッ素化合物は、光学部材（レンズアレイ、プリズム、反射防止膜等）、記録メディア、半導体デバイス等の製造に用いられる硬化性組成物の材料として有用である。

なお、2015年7月30日に出願された日本特許出願2015-150825号および2015年10月6日に出願された日本特許出願2015-198756号の明細書、特許請求の範囲および要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

- [請求項1] 下式（A）で表される、含フッ素化合物。
- $$[Z-OCH_2CF_2CF_2CF_2OCF_2HCF_2-X]_nQ \quad (A)$$
- ただし、 n は、1以上の整数であり、 Q は、 n 価の有機基であり、 X は、 $-O-$ 、 $-NH-$ または $-S-$ であり、 Z は、重合性官能基を1つ以上有する基である。
- [請求項2] 前記 n が、2～6の整数である、請求項1に記載の含フッ素化合物。
- [請求項3] 前記 Q が、 n 価の炭化水素基、または n 価の炭化水素基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基である、請求項1または2に記載の含フッ素化合物。
- [請求項4] 前記 Q の炭素数が2～24であり、前記 Q が炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する場合そのエーテル性酸素原子の数が1個または2個である、請求項3に記載の含フッ素化合物。
- [請求項5] 前記 X が、 $-O-$ である、請求項1～4のいずれか一項に記載の含フッ素化合物。
- [請求項6] 前記重合性官能基が、重合性炭素－炭素二重結合を有する基またはエポキシ基である、請求項1～5のいずれか一項に記載の含フッ素化合物。
- [請求項7] 前記重合性炭素－炭素二重結合を有する基が、（メタ）アクリロイル基である、請求項6に記載の含フッ素化合物。
- [請求項8] 前記 Z が、該 Z に隣接する酸素原子と結合する側の末端に $-NHC(O)-$ （ただし、 $-NHC(O)-$ の炭素原子が Z に隣接する酸素原子と結合する。）を有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の含フッ素化合物。
- [請求項9] 前記 Z が、下式（g1）で表される基、下式（g2）で表される基または下式（g3）で表される基である、請求項1～5のいずれか一

項に記載の含フッ素化合物。



ただし、Rは、水素原子またはメチル基であり、R¹は、炭素数1～6のアルキレン基、または炭素数2～6のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、R²は、炭素数1～4のアルカントリイル基、または炭素数2～4のアルカントリイル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、R³は、炭素数1～5のアルキレン基、または炭素数2～5のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基であり、R⁴は、炭素数1～5のアルキレン基、または炭素数2～5のアルキレン基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を1つ以上有する基である。E_pは、エポキシ基である。

[請求項10] 請求項1～9のいずれか一項に記載の含フッ素化合物の1種以上と、重合開始剤とを含む、硬化性組成物。

[請求項11] 重合性官能基を1つ以上有する化合物（ただし、前記含フッ素化合物を除く。）をさらに含む、請求項10に記載の硬化性組成物。

[請求項12] 前記重合開始剤が、光重合開始剤である、請求項10または11に記載の硬化性組成物。

[請求項13] 請求項10～12のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化してなる、硬化物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/26(2006.01)i, C07C271/16(2006.01)i, C07C323/12(2006.01)i,
C07D303/27(2006.01)i, C08F20/22(2006.01)i, C08F20/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/26, C07C271/16, C07C323/12, C07D303/27, C08F20/22, C08F20/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/022871 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 February 2015 (19.02.2015), claims; paragraphs [0143] to [0146] & US 2016/0137947 A1 claims; paragraphs [0294] to [0299] & CN 105452333 A & TW 201512244 A	1-13
A	WO 2014/136787 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 September 2014 (12.09.2014), claims; paragraphs [0118] to [0131] & US 2015/0344703 A1 claims; paragraphs [0348] to [0376] & EP 2966110 A1 & CN 105008429 A & TW 201441267 A & KR 10-2015-0124960 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 September 2016 (29.09.16)

Date of mailing of the international search report
11 October 2016 (11.10.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/072207

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-3550 A (Nippon Kayaku Co., Ltd.), 09 January 2002 (09.01.2002), claims; paragraph [0019]; examples (Family: none)	1-13
A	WO 2012/137672 A1 (Fujifilm Corp.), 11 October 2012 (11.10.2012), claims; paragraph [0098] (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/26(2006.01)i, C07C271/16(2006.01)i, C07C323/12(2006.01)i, C07D303/27(2006.01)i, C08F20/22(2006.01)i, C08F20/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08F20/26, C07C271/16, C07C323/12, C07D303/27, C08F20/22, C08F20/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAlus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/022871 A1 (旭硝子株式会社) 2015.02.19, 請求の範囲, [0143]-[0146] & US 2016/0137947 A1 請求の範囲, [0294]-[0299] & CN 105452333 A & TW 201512244 A	1-13
A	WO 2014/136787 A1 (旭硝子株式会社) 2014.09.12, 請求の範囲, [0118]-[0131] & US 2015/0344703 A1 請求の範囲, [0348]-[0376] & EP 2966110 A1 & CN 105008429 A & TW 201441267 A & KR 10-2015-0124960 A	1-13

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.09.2016

国際調査報告の発送日

11.10.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

今井 督

4 J

5812

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-3550 A (日本化薬株式会社) 2002. 01. 09, [特許請求の範囲], [0019], [実施例] (ファミリーなし)	1-13
A	WO 2012/137672 A1 (富士フイルム株式会社) 2012. 10. 11, 請求の範囲, [0098] (ファミリーなし)	1-13