(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118369362 A
(43)申请公布日 2024.07.19

(21)申请号 202280080919.9
(22)申请日 2022.12.02
(30)优先权数据
2021-202528 2021.12.14 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/044497 2022.12.02
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/112714 JA 2023.06.22
(71)申请人 信越化学工业株式会社
地址 日本
(72)发明人 森圣矢 坂野安则 越川英纪
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 杜丽利
(51)Int.Cl.
*C08F 290/06*(2006.01)
*C08G 65/333*(2006.01)

权利要求书7页 说明书42页

(54)发明名称

含氟活性能量射线固化性组合物、固化物以及物品

(57)摘要

含有特定量的(A)下式的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,$V^1$-$Rf^1$-Z-Y(X)$_b$($Rf^1$为二价的全氟聚醚基。Z为二价的有机基团。Y为(b+1)价的有机基团。X为含有(α取代)丙烯酰基的一价的有机基团。$V^1$为H、F或-Z-Y(X)$_b$。b为1～10。)、(B)23℃的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中具有(α取代)丙烯酰基的丙烯酸系化合物、(C)光聚合引发剂、且23℃的粘度为10～100000mPa·s、温度25℃、波长589nm下的折射率为1.390以下的含氟活性能量射线固化性组合物可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化,可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物,并且可成为处理性优异的含氟活性能量射线固化性组合物。

CN 118369362 A

1.含氟活性能量射线固化性组合物,其含有下述成分作为必要成分:

(A)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物100质量份,

$V^1$-$Rf^1$-Z-Y(X)$_b$　　(1)

式中,$Rf^1$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基,Z为二价的有机基团,可包含在中途的环状结构,Y为碳原子数1～20的(b+1)价的有机基团,X独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基,$V^1$为氢原子、氟原子、或由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团,b为1～10的整数,

(B)23℃下的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(不过,不包括(A)成分)0.1～300质量份,和

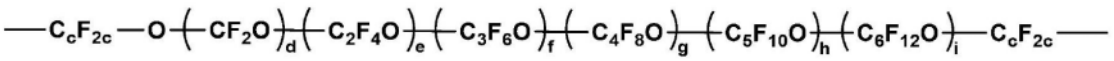
(C)光聚合引发剂0.01～20质量份,

该组合物在23℃下的粘度为10～100000mPa·s的范围,温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.390以下。

2.根据权利要求1所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,没有配合不具有与丙烯酰基反应的基团的挥发性有机化合物。

3.根据权利要求1或2所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(1)中,$Rf^1$为由下述式表示的二价的全氟聚醚基,

[化1]



式中,c对于每个单元独立地为2～6的整数,d、e、f、g、h、i各自为0～200的整数,d+e+f+g+h+i＝4～200,这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

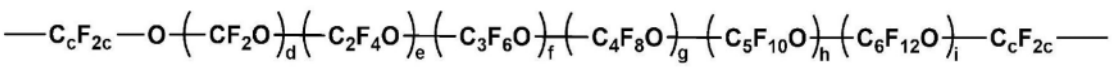
4.根据权利要求1～3中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(A)成分为由下述通式(2)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,

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

式中,$Rf^2$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基,$Y^2$独立地为碳原子数1～20的(b'+1)价的有机基团,$X^2$独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基,$R^1$为氢原子或碳原子数1～8的一价的烃基,$V^2$为氢原子、氟原子、或由-C(＝O)-$NR^1_a$[$Y^2(X^2)_{b'}$]$_{2-a}$表示的一价的基团,a为0或1,b'为1～10的整数。

5.根据权利要求4所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Rf^2$为由下述式表示的二价的全氟聚醚基,

[化2]



式中,c对于每个单元独立地为2～6的整数,d、e、f、g、h、i各自为0～200的整数,d+e+f+g+h+i＝4～200,这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

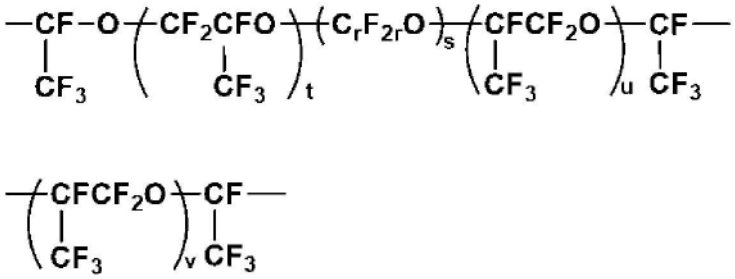
6.根据权利要求4或5所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Rf^2$

选自由下述结构式表示的二价的全氟聚醚基,

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

式中,q为4～200的整数,

[化3]

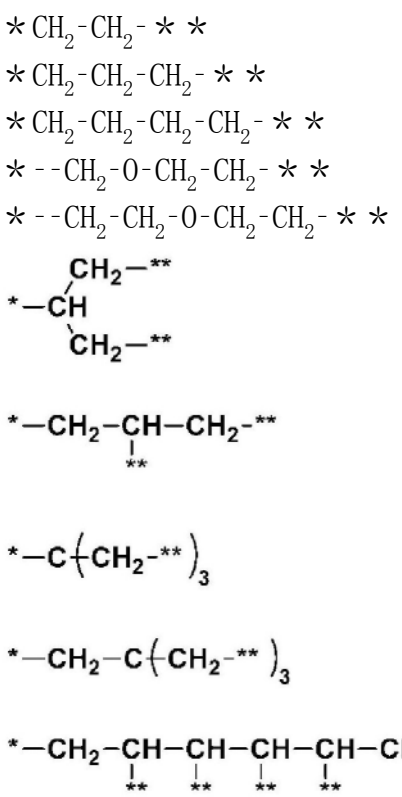


式中,r为1～6的整数,$C_rF_{2r}O$可为直链状也可为支链状,s为0～6的整数,t、u各自为1～200的整数,t+u为2～200的整数,s+t+u为4～200的整数,v为5～200的整数。

7.根据权利要求4～6中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$R^1$为氢原子,a为1。

8.根据权利要求4～7中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Y^2$由下述的任一个表示,

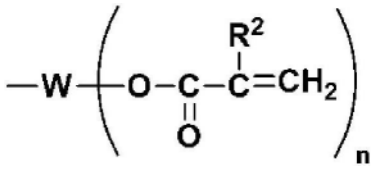
[化4]



式中,*为与N键合的键合端,**为与$X^2$键合的键合端。

9.根据权利要求4～8中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$X^2$由下述结构式表示:

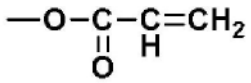
[化5]

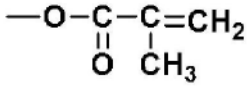


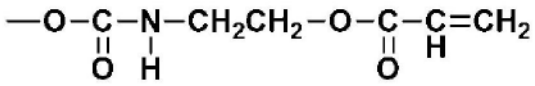
式中,$R^2$独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基,W为单键、或可包含选自醚键、酯键和氨基甲酸酯键中的1种或2种以上的二价或三价的烃基,n为1或2。

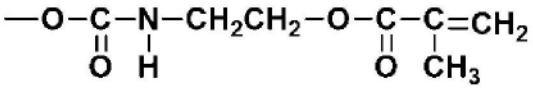
10.根据权利要求4～9中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$X^2$由下述的任一个表示,

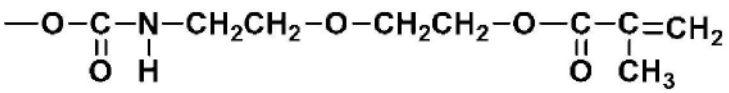
[化6]

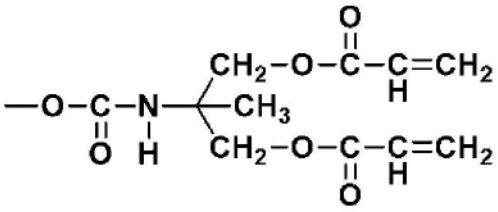








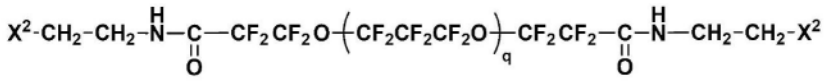


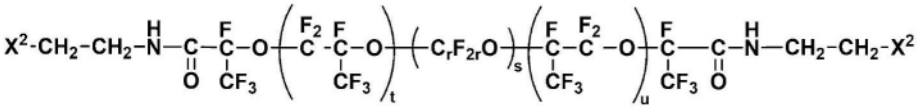


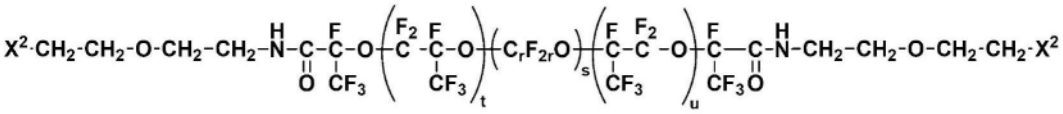
。

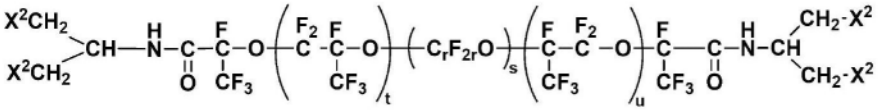
11.根据权利要求4～10中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(A)成分为由下述式的任一个表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,

[化7]







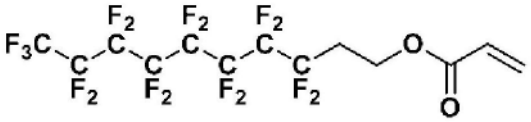


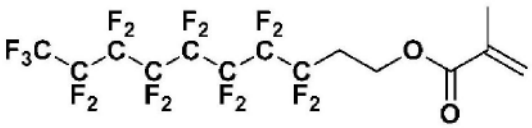
式中,$X^2$与上述相同,q为4～200的整数,r为1～6的整数,$C_rF_{2r}O$可为直链状,也可为支链状,s为0～6的整数,t、u各自为1～200的整数,t+u为2～200的整数,s+t+u为4～200的整数。

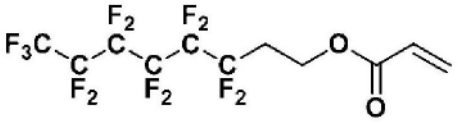
12.根据权利要求1～11中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分含有氟烷基并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

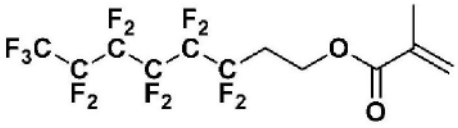
13.根据权利要求1～12中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分为由下述式的任一个表示的丙烯酸系化合物,

[化8]

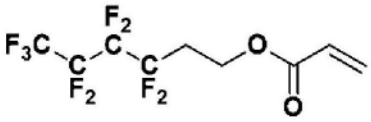


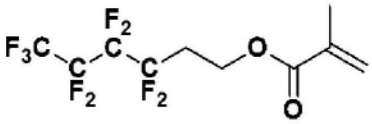


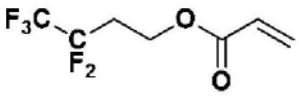


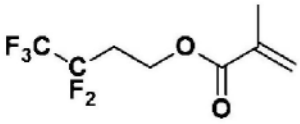


[化9]

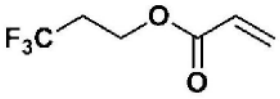


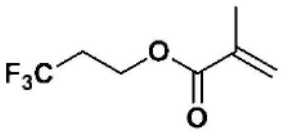




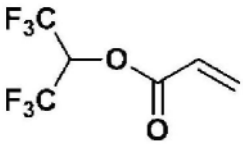


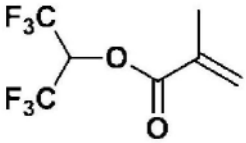
[化10]



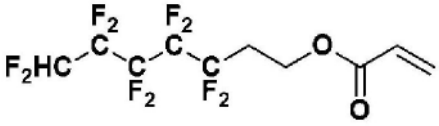


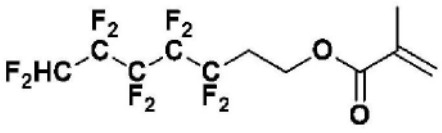
[化11]



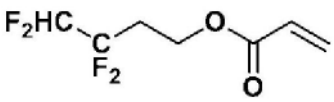


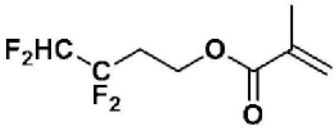
[化12]



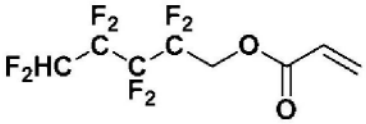


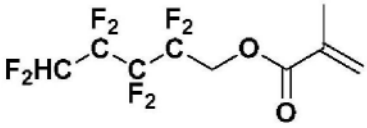
[化13]





[化14]



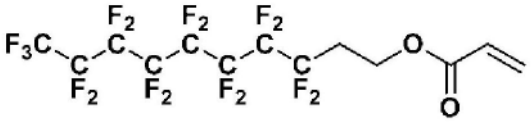


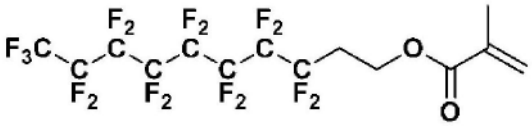
。

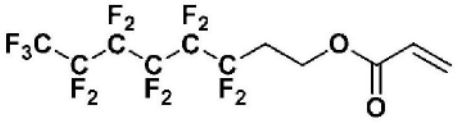
14.根据权利要求1～13中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分含有1个以上碳原子数1～8的全氟烷基并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

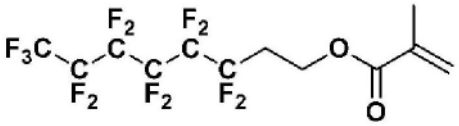
15.根据权利要求1～14中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分为由下述式的任一个表示的丙烯酸系化合物,

[化15]

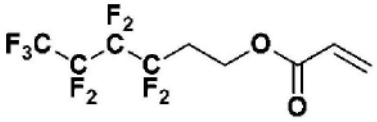


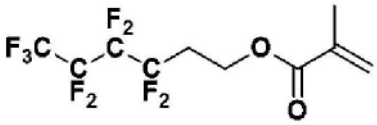


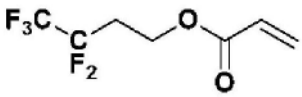


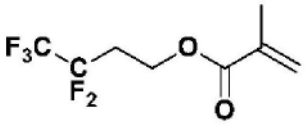


[化16]

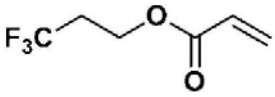


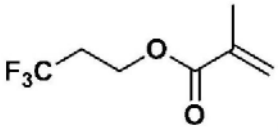






[化17]





16.根据权利要求1～15中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(C)成分的光聚合引发剂在结构中不含氟原子。

17.根据权利要求1～16中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其用于减反射剂或光纤的涂布剂。

18.使根据权利要求1～17中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物固化而成的固化物。

19.根据权利要求18所述的固化物,其在温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.400以下。

20.根据权利要求18或19所述的固化物,其在95℃、100％RH条件下加热12小时后的硬度的变化值为初期值±10分以内。

21.物品,其特征在于,根据权利要求18～20中任一项所述的固化物为构成的全部或至少其构成的一部分。

22.根据权利要求21所述的物品,其为光学部件。

23.根据权利要求21或22所述的物品,其为透镜、减反射膜和光纤中的任一个。

# 含氟活性能量射线固化性组合物、固化物以及物品

## 技术领域

[0001] 本发明涉及可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物、并且处理性优异的含氟活性能量射线固化性组合物、该组合物的固化物、和具有该固化物的物品。

## 背景技术

[0002] 目前为止,作为通过紫外线等的光照射可固化的氟化合物,众所周知有在侧链具有全氟烷基的聚合性单体,例如包含丙烯酸含氟烷基酯、甲基丙烯酸含氟烷基酯的聚合物。对于这些含氟丙烯酸系化合物,广泛地尝试了用于利用了紫外线照射产生的优异的固化特性和高透明性、低折射率的光学系材料。例如,在日本特开平6-136062号公报(专利文献1)中示出了侧链含氟丙烯酸系化合物在减反射膜用途中的应用,另外,在日本特开平5-32749号公报(专利文献2)中示出了作为光纤的涂布材料的用途。

[0003] 另一方面,这些含氟丙烯酸系化合物出于进一步降低折射率等目的,如果增加氟含有率,则在非氟化有机化合物中的溶解性降低,在一般的光聚合引发剂中也不再溶解,因此具有得不到透明的固化物、或结晶性增加、失去透明性等问题,难以得到具有一定值以下的折射率的透明的固化物。

[0004] 在这样的状况下,本发明人进行含氟丙烯酸系化合物的开发,例如,提出了日本特开2006-233172号公报(专利文献3)中所示的可进行紫外线固化、可形成具有低折射率的透明的固化物的含氟固化性组合物。

[0005] 这些组合物虽然能够形成具有低折射率的透明的固化物,但另一方面,该固化物具有由于暴露于水蒸汽,力学特性显著地降低的问题。另外,在这些组合物中也具有如下问题:必须另外合成被全氟聚醚基改性的光聚合引发剂。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平6-136062号公报

[0009] 专利文献2:日本特开平5-32749号公报

[0010] 专利文献3:日本特开2006-233172号公报

## 发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述实际情况而完成,目的在于提供可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化、可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物、并且处理性优异的含氟活性能量射线固化性组合物、该组合物的固化物、和具有该固化物的物品。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了实现上述目的,进一步反复研究,结果发现:下述含氟活性能量射线固化性组合物可成为可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化、可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物、并且处理性优异的含氟活性能量射线固化性组合物,

该组合物含有下述作为必要成分：

[0015] (A)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物100质量份，

[0016] $V^1$-$Rf^1$-Z-Y(X)$_b$ (1)

[0017] (式中，$Rf^1$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基。Z为二价的有机基团，可包含在中途的环状结构。Y为碳原子数1～20的(b+1)价的有机基团。X独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团，并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基。$V^1$为氢原子、氟原子、或由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团。b为1～10的整数。)

[0018] (B)23℃下的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(不过，不包括(A)成分)0.1～300质量份，和

[0019] (C)光聚合引发剂0.01～20质量份，

[0020] 该组合物在23℃下的粘度为10～100000mPa·s的范围，温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.390以下，从而完成了本发明。

[0021] 因此，本发明提供下述的含氟活性能量射线固化性组合物、该组合物的固化物、和具有该固化物的物品。

[0022] [1]

[0023] 含氟活性能量射线固化性组合物，其含有下述成分作为必要成分：

[0024] (A)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物100质量份，

[0025] $V^1$-$Rf^1$-Z-Y(X)$_b$ (1)

[0026] 式中，$Rf^1$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基，Z为二价的有机基团，可包含在中途的环状结构，Y为碳原子数1～20的(b+1)价的有机基团，X独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团，并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基，$V^1$为氢原子、氟原子、或由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团，b为1～10的整数，

[0027] (B)23℃下的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(不过，不包括(A)成分)0.1～300质量份，和

[0028] (C)光聚合引发剂0.01～20质量份，

[0029] 该组合物在23℃下的粘度为10～100000mPa·s的范围，温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.390以下。

[0030] [2]

[0031] 根据[1]所述的含氟活性能量射线固化性组合物，其中，没有配合不具有与丙烯酰基反应的基团的挥发性有机化合物。

[0032] [3]

[0033] 根据[1]或[2]所述的含氟活性能量射线固化性组合物，其中，在通式(1)中，$Rf^1$为由下述式表示的二价的全氟聚醚基，

[0034] [化1]

[0035] $$-C_cF_{2c}-O-\left(CF_2O\right)_d\left(C_2F_4O\right)_e\left(C_3F_6O\right)_f\left(C_4F_8O\right)_g\left(C_5F_{10}O\right)_h\left(C_6F_{12}O\right)_i-C_cF_{2c}-$$

[0036] 式中，c对于每个单元独立地为2～6的整数，d、e、f、g、h、i各自为0～200的整数，d+

e+f+g+h+i＝4～200,这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0037] [4]

[0038] 根据[1]～[3]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(A)成分为由下述通式(2)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,

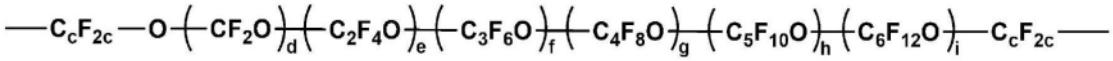
[0039] $V^2$-$Rf^2$-C(＝O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$ (2)

[0040] 式中,$Rf^2$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基,$Y^2$独立地为碳原子数1～20的(b'+1)价的有机基团,$X^2$独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基,$R^1$为氢原子或碳原子数1～8的一价的烃基,$V^2$为氢原子、氟原子、或由-C(＝O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团,a为0或1,b'为1～10的整数。

[0041] [5]

[0042] 根据[4]所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Rf^2$为由下述式表示的二价的全氟聚醚基,

[0043] [化2]

[0044] 

[0045] 式中,c对于每个单元独立地为2～6的整数,d、e、f、g、h、i各自为0～200的整数,d+e+f+g+h+i＝4～200,这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

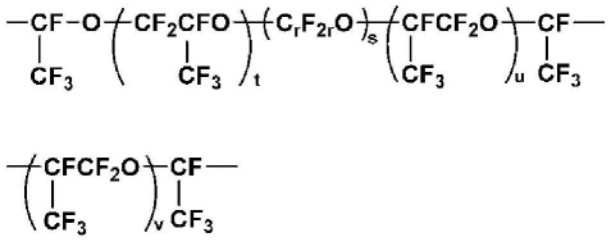
[0046] [6]

[0047] 根据[4]或[5]所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Rf^2$选自由下述结构式表示的二价的全氟聚醚基,

[0048] -$CF_2CF_2O$-$(CF_2CF_2CF_2O)_q$-$CF_2CF_2$-

[0049] 式中,q为4～200的整数,

[0050] [化3]

[0051] 

[0052] 式中,r为1～6的整数,$C_rF_{2r}O$可为直链状也可为支链状,s为0～6的整数,t、u各自为1～200的整数,t+u为2～200的整数,s+t+u为4～200的整数,v为5～200的整数。

[0053] [7]

[0054] 根据[4]～[6]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$R^1$为氢原子,a为1。

[0055] [8]

[0056] 根据[4]～[7]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$Y^2$由下述的任一个表示,

[0057] [化4]

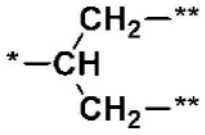
[0058] ＊-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

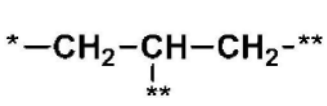
[0059] ＊-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

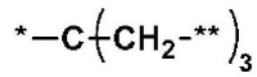
[0060] ＊-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

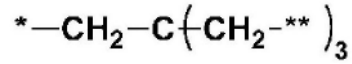
[0061] ＊-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

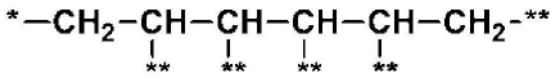
[0062] ＊-$CH_2$-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

[0063] 



[0064] 

[0065] 

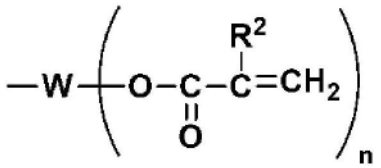
[0066] 

[0067] 式中,*为与N键合的键合端,**为与$X^2$键合的键合端。

[0068] [9]

[0069] 根据[4]～[8]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$X^2$由下述结构式表示:

[0070] [化5]

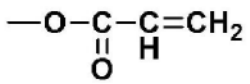
[0071] 

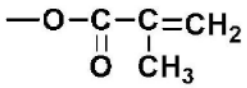
[0072] 式中,$R^2$独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基,W为单键、或可包含选自醚键、酯键和氨基甲酸酯键中的1种或2种以上的二价或三价的烃基,n为1或2。

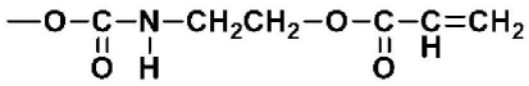
[0073] [10]

[0074] 根据[4]～[9]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,在通式(2)中,$X^2$由下述的任一个表示,

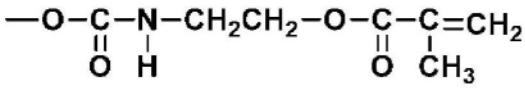
[0075] [化6]

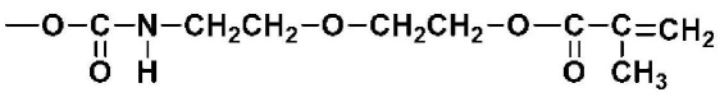


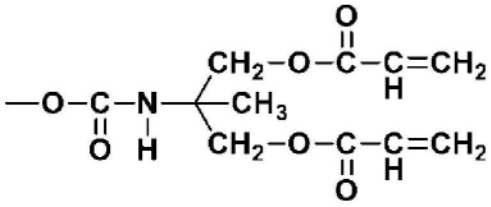




[0076]



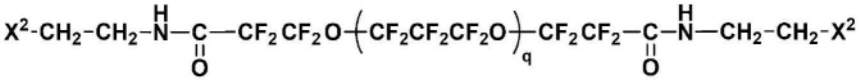


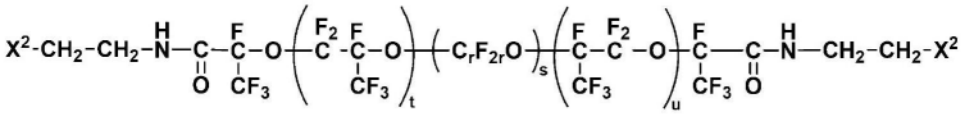


[0077] [11]

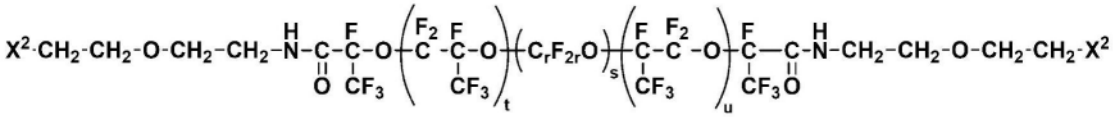
[0078] 根据[4]～[10]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(A)成分为由下述式的任一个表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,

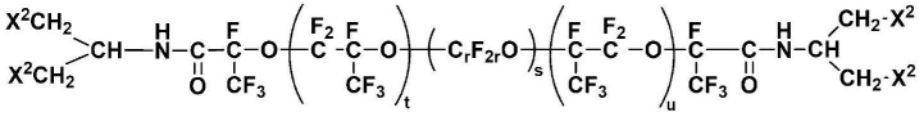
[0079] [化7]





[0080]





[0081] 式中,$X^2$与上述相同,q为4～200的整数,r为1～6的整数,$C_rF_{2r}O$可为直链状,也可为支链状,s为0～6的整数,t、u各自为1～200的整数,t+u为2～200的整数,s+t+u为4～200的整数。

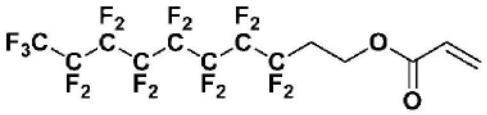
[0082] [12]

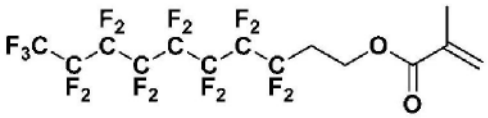
[0083] 根据[1]~[11]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分含有氟烷基并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

[0084] [13]

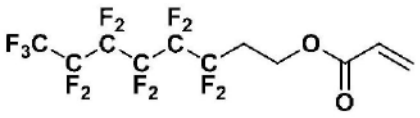
[0085] 根据[1]~[12]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分为由下述式的任一个表示的丙烯酸系化合物,

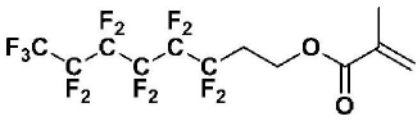
[0086] [化8]



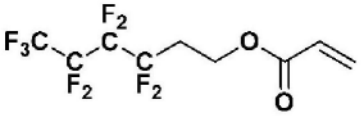


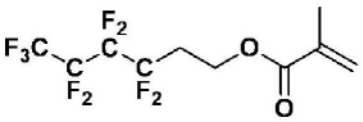
[0087]



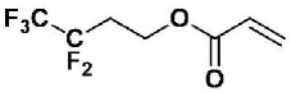


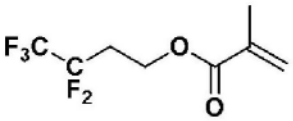
[0088] [化9]



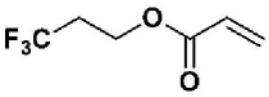


[0089]

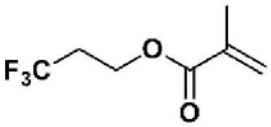




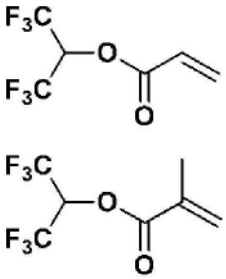
[0090] [化10]



[0091]

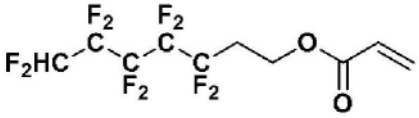


[0092] [化11]

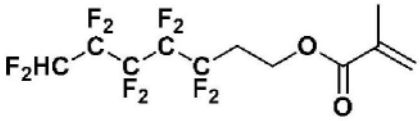
[0093] 



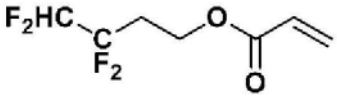
[0094] [化12]



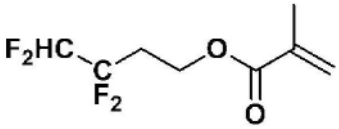
[0095]



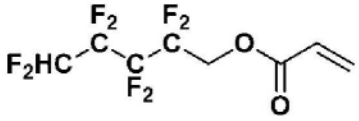
[0096] [化13]



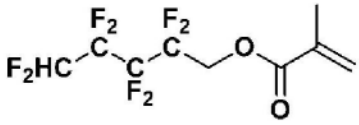
[0097]



[0098] [化14]



[0099]



。

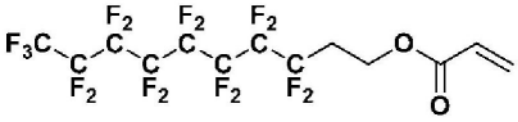
[0100] [14]

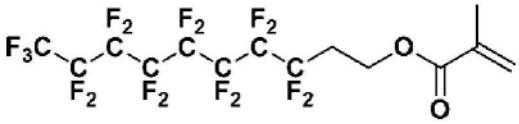
[0101] 根据[1]～[13]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分含有1个以上碳原子数1～8的全氟烷基并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

[0102] [15]

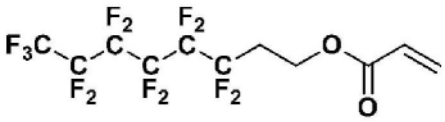
[0103] 根据[1]～[14]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(B)成分为由下述式的任一个表示的丙烯酸系化合物,

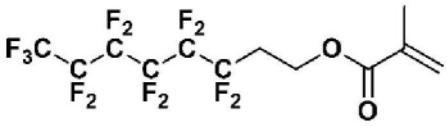
[0104] [化15]



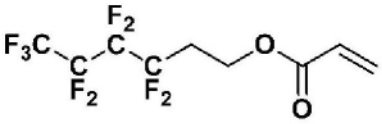


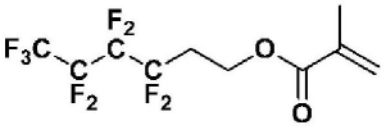
[0105]



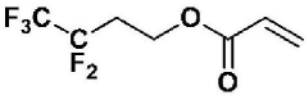


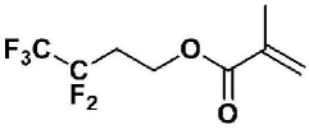
[0106] [化16]



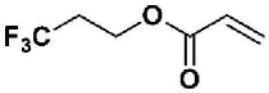


[0107]

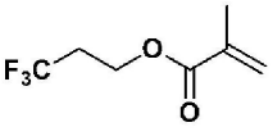




[0108] [化17]



[0109]



[0110] [16]

[0111] 根据[1]~[15]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其中,(C)成分的光聚合引发剂在结构中不含氟原子。

[0112] [17]

[0113] 根据[1]~[16]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物,其用于减反射剂或光纤的涂布剂。

[0114] [18]

[0115] 使根据[1]～[17]中任一项所述的含氟活性能量射线固化性组合物固化而成的固化物。

[0116] [19]

[0117] 根据[18]所述的固化物,其在温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.400以下。

[0118] [20]

[0119] 根据[18]或[19]所述的固化物,其在95℃、100％RH条件下加热12小时后的硬度的变化值为初期值±10分以内。

[0120] [21]

[0121] 物品,其特征在于,根据[18]～[20]中任一项所述的固化物为构成的全部或至少其构成的一部分。

[0122] [22]

[0123] 根据[21]所述的物品,其为光学部件。

[0124] [23]

[0125] 根据[21]或[22]所述的物品,其为透镜、减反射膜和光纤中的任一个。

[0126] 发明的效果

[0127] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化,可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物,并且处理性优异。因此,本发明的含氟活性能量射线固化性组合物可用作减反射剂、光纤的涂布剂、透镜等各种光学部件的材料。

## 具体实施方式

[0128] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物,其特征在于,含有下述作为必要成分:

[0129] (A)由下述通式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物100质量份,

[0130] $V^1$-$Rf^1$-Z-Y$(X)_b$ (1)

[0131] (式中,$Rf^1$为由碳原子数1～6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500～40000的二价的全氟聚醚基。Z为二价的有机基团,可包含在中途的环状结构。Y为碳原子数1～20的(b+1)价的有机基团。X独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少一个所述丙烯酰基或α取代丙烯酰基。$V^1$为氢原子、氟原子、或由-Z-Y$(X)_b$表示的一价的基团。b为1～10的整数。)

[0132] (B)23℃下的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(不过,不包括(A)成分)0.1～300质量份,和

[0133] (C)光聚合引发剂0.01～20质量份,

[0134] 该组合物在23℃下的粘度为10～100000mPa·s的范围,温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.390以下。

[0135] 就本发明的含氟活性能量射线固化性组合物而言,由于(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物具有作为具有低折射率性和耐水蒸汽性的基团的全氟聚醚基和丙烯酰基或α取代丙烯酰基,因此可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化,能够形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物。

[0136] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物中的第一必要成分即(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物由下述通式(1)表示。

[0137] $V^1$-$Rf^1$-Z-Y(X)$_b$ (1)

[0138] 应予说明,本发明中,所谓“丙烯酸系化合物”,是具有丙烯酰基、α取代丙烯酰基的化合物的总称,也包括在各种聚合物的侧链、末端采用任意的方法引入了2个以上的丙烯酰基、α取代丙烯酰基的化合物。另外,在本发明中,所谓“(甲基)丙烯酸酯”,表示丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的一者或两者,所谓“(甲基)丙烯酰基”,表示丙烯酰基和甲基丙烯酰基的一者或两者,所谓“(甲基)丙烯酸”,表示丙烯酸和甲基丙烯酸的一者或两者。

[0139] 上述式(1)中,$Rf^1$为由碳原子数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500~40000的二价的全氟聚醚基,$Rf^1$优选具有碳原子数1~6、特别是以下的碳原子数1~3的全氟氧亚烷基结构作为主要的重复单元。

[0140] $-CF_2O-$

[0141] $-CF_2CF_2O-$

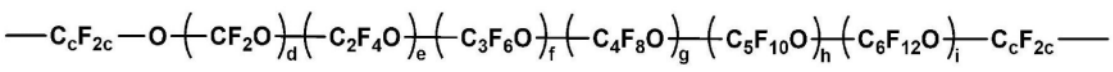
[0142] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0143] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0144] 这些结构可为任一个的均聚物、或者可为由多个结构构成的无规、嵌段聚合物。

[0145] 作为具有这样的结构的$Rf^1$的例子,例如能够列举出以下的结构。

[0146] [化18]

[0147] 

[0148] (式中,c对于每个单元独立地为2~6的整数。d、e、f、g、h、i各自为0~200的整数,d+e+f+g+h+i=4~200。这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0149] 在上述式中,c对于每个单元各自独立地为2~6,优选为2~4的整数。在c为1的情况下,由于耐水蒸汽性降低,因此c优选对于每个单元各自独立地为2~6的整数。

[0150] 另外,d、e、f、g、h、i各自为0~200的整数,优选地,d为0~100的整数,e为5~100的整数,f为5~100的整数,g为0~100的整数,h为0~100的整数,i为0~100的整数,d+e+f+g+h+i=4~200,优选为10~150,更优选为30~150。

[0151] 上述式中,各单元可为直链状,也可为支链状。另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

[0152] 就$Rf^1$而言,该结构部分的数均分子量只要包含在500~40000、优选2000~25000的范围即可,对于其分子量分布(或聚合度分布)并无特别限定。在数均分子量不到500时,由于氟原子含有率的降低,折射率升高,如果超过40000,则粘度增加导致的处理性的降低和氟原子含有率的增加导致的与聚合引发剂的相容性降低成为不能忽视的程度。应予说明,在本发明中,分子量(或聚合度或重复单元的数)可作为采用以氟系溶剂作为洗脱溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)分析得到的聚苯乙烯换算的数均分子量(或数均聚合度)求得,可为由基于$^1$H-NMR分析和$^{19}$F-NMR分析的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的末端结构和主链结构的特性峰强度比率算出的数均分子量(或数均聚合度)。

[0153] 在上述式(1)中,Z为二价的有机基团,可包含在中途的环状结构。作为Z,例如可列

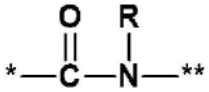
举出下述所示的结构。

[0154] [化19]

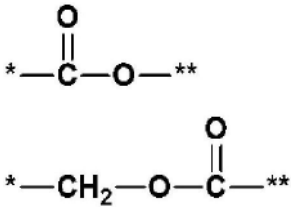
[0155] ＊-$CH_2$-＊＊

[0156] ＊-$CH_2$-O-＊＊

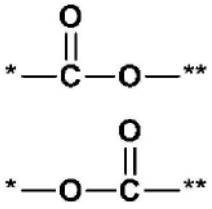
[0157] [化20]

[0158] 

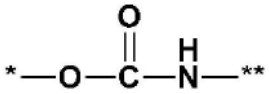
[0159] [化21]

[0160] 

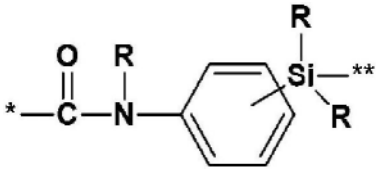
[0161] [化22]

[0162] 

[0163] [化23]

[0164] 

[0165] [化24]

[0166] 

[0167] (式中,R独立地为氢原子或碳原子数1～8的一价的烃基。Y、X与后述的Y、X相同。式中,*为与$Rf^1$键合的键合端,**为与Y键合的键合端。)

[0168] 上述式(1)中,Y为碳原子数1～20、优选1～8的(b+1)价的有机基团。作为Y,例如能够列举出以下的基团。

[0169] [化25]

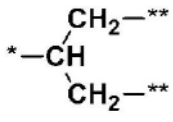
[0170] ＊-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

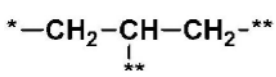
[0171] ＊-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

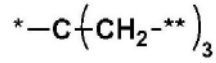
[0172] ＊-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

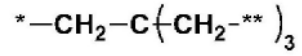
[0173] ＊-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

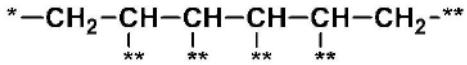
[0174] ＊-$CH_2$-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-＊＊

[0175] 



[0176] 

[0177] 

[0178] 

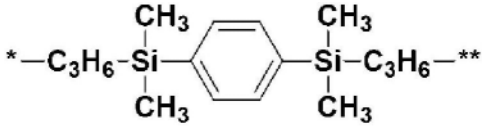
[0179] [化26]

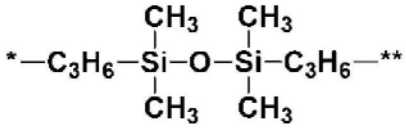
[0180] ＊-$CH_2$-＊＊

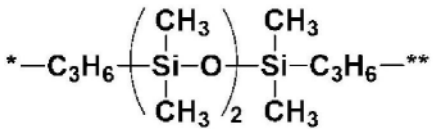
[0181] ＊-$CF_2CHF$-＊＊

[0182] ＊-$CF_2CF_2CHF$-＊＊

[0183] ＊-$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$＊＊



[0184] 

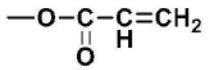


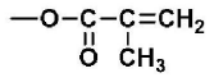
[0185] (式中,*为与Z键合的键合端,**为与X键合的键合端。)

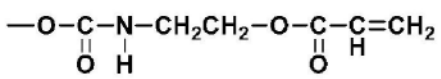
[0186] 上述式(1)中,X独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少一个上述丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

[0187] 作为X,优选由下述式表示的结构。

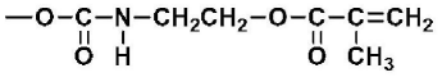
[0188] [化27]

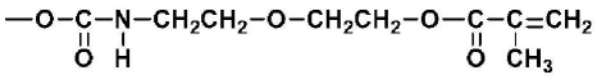


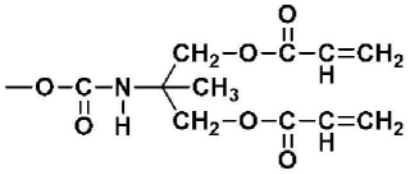




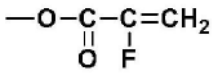
[0189]



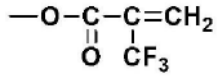




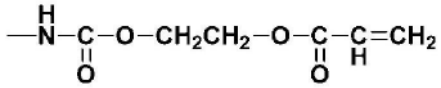
[0190] [化28]



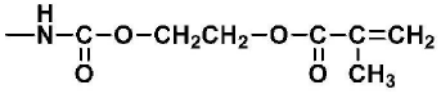
[0191]



[0192] [化29]



[0193]



[0194] 上述式(1)中,$V^1$为氢原子、氟原子、或由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团,优选为由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团。

[0195] 在$V^1$为由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团的情况下,由于在1分子中平均含有至少2个以上的丙烯酰基或α取代丙烯酰基,因此该组合物形成网格状的网络,得到力学特性优异的固化物。应予说明,在$V^1$为由-Z-Y(X)$_b$表示的一价的基团的情况下,式(1)中存在的多个Z、Y、X、b可各自相同,也可不同。

[0196] 上述式(1)中,b为1~10的整数,优选为1或2。

[0197] 作为(A)成分的由式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,优选由下述通式(2)表示的化合物。

[0198] $V^2$-$Rf^2$-C(=O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$ (2)

[0199] 在(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物由通式(2)表示的情况下,$Rf^2$的末端的至少一者与酰胺结构键合。一般地,$Rf^2$的末端部分由于氟原子的吸电子性,反应性高,

容易发生水解。另一方面,在将由本发明的组合物形成的固化物暴露于水蒸汽的情况下,利用酰胺键的高键能,难以发生水解,结果是耐水蒸汽性特别优异,因此优选。

[0200] 进而,在(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物具有酰胺键的情况下,酰胺结构作为氢键受体发挥作用,从而利用与光聚合引发剂中的氢原子的相互作用,与光聚合引发剂的相容性提高,结果是能够形成透明的组合物,因此优选。

[0201] 上述式(2)中,$Rf^2$为由碳原子数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500~40000的二价的全氟聚醚基,$Rf^1$优选具有碳原子数1~6、特别是以下的碳原子数1~3的全氟氧亚烷基结构作为主要的重复单元。

[0202] $-CF_2O-$

[0203] $-CF_2CF_2O-$

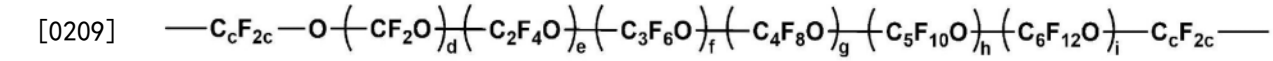
[0204] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0205] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0206] 这些结构可为任一个的均聚物、或者由多个结构构成的无规、嵌段聚合物。

[0207] 作为具有这样的结构的$Rf^2$的例子,例如能够列举出以下的结构。

[0208] [化30]

[0209] 

[0210] (式中,c对于每个单元独立地为2~6的整数。d、e、f、g、h、i各自为0~200的整数,d+e+f+g+h+i=4~200。这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0211] 在上述式中,c对于每个单元各自独立地为2~6,优选为2~4的整数。在c为1的情况下,由于耐水蒸汽性降低,因此c优选对于每个单元各自独立地为2~6的整数。

[0212] 另外,d、e、f、g、h、i各自为0~200的整数,优选地,d为0~100的整数,e为5~100的整数,f为5~100的整数,g为0~100的整数,h为0~100的整数,i为0~100的整数,d+e+f+g+h+i=4~200,优选为10~150,更优选为30~150。

[0213] 上述式中,各单元可为直链状,也可为支链状。另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。

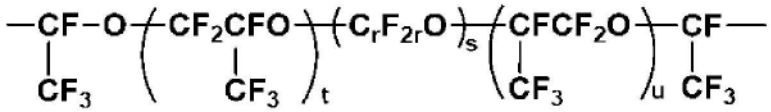
[0214] 就$Rf^2$而言,该结构部分的数均分子量只要包含在500~40000、优选2000~25000的范围即可,对于其分子量分布(或聚合度分布)并无特别限定。在数均分子量不到500时,由于氟原子含有率的降低,折射率升高,如果超过40000,则粘度增加导致的处理性的降低和氟原子含有率的增加导致的与聚合引发剂的相容性降低成为不能忽视的程度。应予说明,在本发明中,分子量(或聚合度或重复单元的数)可作为采用以氟系溶剂作为洗脱溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)分析得到的聚苯乙烯换算的数均分子量(或数均聚合度)求得,可为由基于$^1H$-NMR分析和$^{19}F$-NMR分析的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的末端结构和主链结构的特性峰强度比率算出的数均分子量(或数均聚合度)。

[0215] 作为具有这样的结构的$Rf^2$的优选例,例如,能够列举出以下的结构。

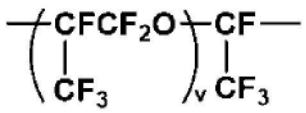
[0216] $-CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_q-CF_2CF_2-$

[0217] (式中,q为4~200、优选10~150的整数。)

[0218] [化31]



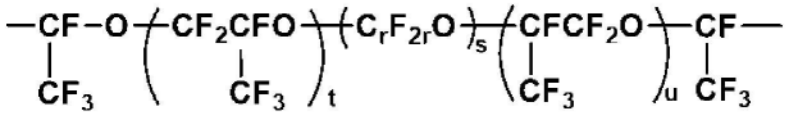
[0219]



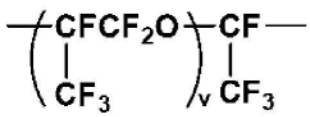
[0220] (式中,r为1～6的整数,优选为2～4的整数,$C_rF_{2r}O$可为直链状,也可为支链状,s为0～6的整数,优选为1～4的整数,t为1～100的整数,优选为5～80的整数,u为1～100的整数,优选为5～80的整数,t+u为2～200的整数,优选为10～150的整数,s+t+u为4～200的整数,优选为10～150的整数。v为5～200的整数,优选为10～150的整数。)

[0221] $Rf^2$的最优选的例子为以下的结构。一般地,$Rf^2$的末端部分由于氟原子的电子吸引性,反应性高,容易发生水解,但在$Rf^2$为以下的结构的情况下,由于$Rf^2$的末端部分被$C_2F_4$基、更优选被$CF(CF_3)$基遮蔽,因此难以发生水解,结果是耐水蒸汽性优异,因此特别优选。

[0222] [化32]



[0223]



[0224] (式中,r、s、t、u、v与上述相同。)

[0225] 在上述式(2)中,$R^1$为氢原子或碳原子数1～8、优选1～6的一价的烃基。作为一价的烃基,具体地,可列举出甲基、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、甲基、乙基,特别优选为氢原子。

[0226] 在上述式(2)中,$Y^2$独立地为碳原子数1～20、优选1～8的(b'+1)价的有机基团,优选为可包含醚键的碳原子数1～20、优选1～8的(b'+1)价的烃基。作为$Y^2$的特别优选的结构,能够列举出以下的结构。

[0227] [化33]

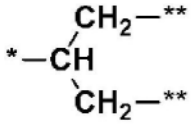
[0228] *-$CH_2$-$CH_2$-**

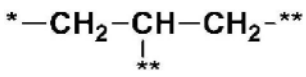
[0229] *-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-**

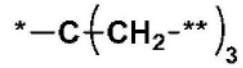
[0230] *-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-$CH_2$-**

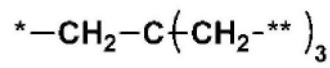
[0231] *-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-**

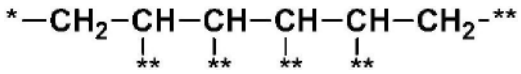
[0232] *-$CH_2$-$CH_2$-O-$CH_2$-$CH_2$-**

[0233] 



[0234] 

[0235] 

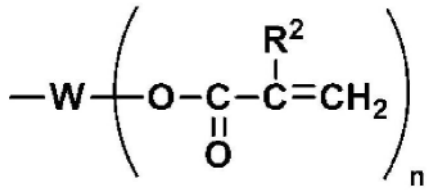
[0236] 

[0237] (式中,*为与N键合的键合端,**为与$X^2$键合的键合端。)

[0238] 上述式(2)中,$X^2$独立地为含有丙烯酰基或α取代丙烯酰基的一价的有机基团,并且在1分子中平均含有至少1个上述丙烯酰基或α取代丙烯酰基。

[0239] 作为$X^2$,优选由下述式表示的结构。

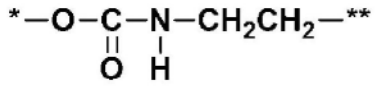
[0240] [化34]

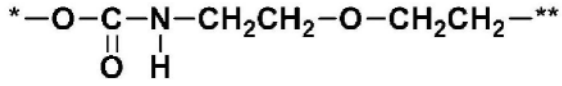
[0241] 

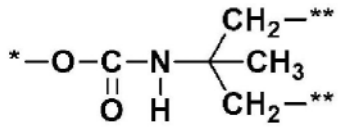
[0242] (式中,$R^2$独立地为氢原子、氟原子、甲基或三氟甲基,W为单键、或可包含选自醚键、酯键和氨基甲酸酯键中的1种或2种以上的二价或三价的烃基,n为1或2。)

[0243] 上述式中,W为单键、或可包含选自醚键、酯键和氨基甲酸酯键中的1种或2种以上的二价或三价的烃基,作为二价或三价的烃基,能够例示由下述式表示的基团。

[0244] [化35]



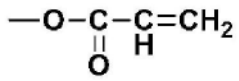
[0245] 

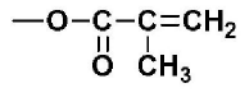


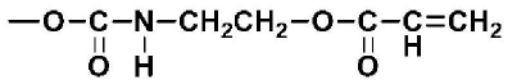
[0246] (式中,*为与通式(2)中的$Y^2$键合的键合端,**为与氧原子键合的键合端。)

[0247] 作为$X^2$,更优选由下述式表示的结构。

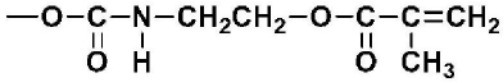
[0248] [化36]

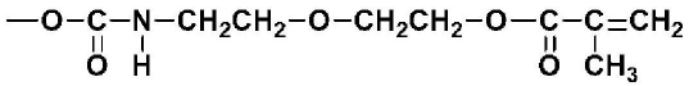


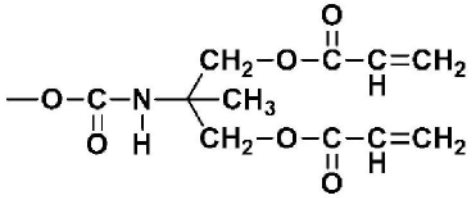




[0249]







[0250] 上述式(2)中,$V^2$为氢原子、氟原子、或由-C(=O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团,优选为由-C(=O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团。

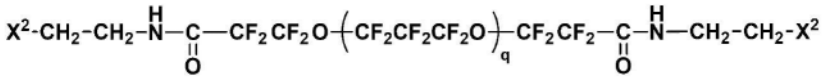
[0251] 在$V^2$为由-C(=O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团的情况下,由于在1分子中平均含有至少2个以上的丙烯酰基或α取代丙烯酰基,因此使用有该化合物的组合物形成网格状的网络,得到力学特性优异的固化物。应予说明,在$V^2$为由-C(=O)-$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团的情况下,式(2)中存在的多个$R^1$、$Y^2$、$X^2$、b'、a可各自相同,也可不同。

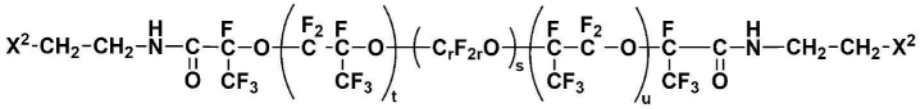
[0252] 上述式(2)中,a为0或1,优选为1。

[0253] 上述式(2)中,b'为1~10的整数,优选为1或2。

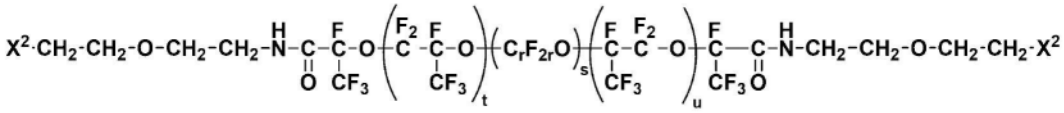
[0254] 作为由上述式(2)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,优选由下述式表示的化合物。

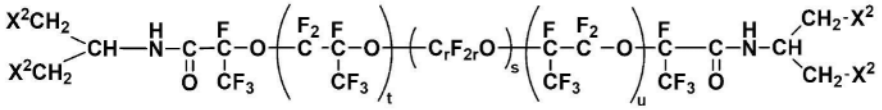
[0255] [化37]





[0256]

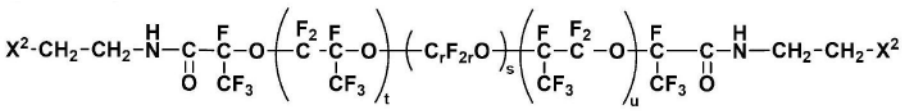




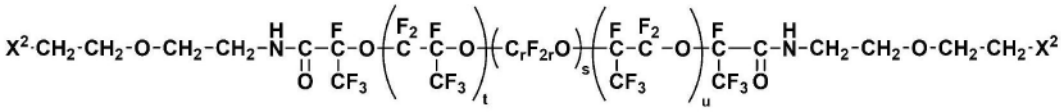
[0257] (式中,$X^2$、q、r、s、t、u与上述相同。)

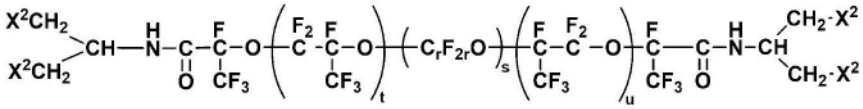
[0258] 作为由上述式(2)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物,特别优选由下述式表示的化合物。

[0259] [化38]



[0260]





[0261] (式中,$X^2$、r、s、t、u与上述相同。)

[0262] 在作为上述(A)成分的由通式(1)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物、特别是由式(2)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物中,例如,作为$V^2$为由$-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$表示的一价的基团的下述通式(3)

[0263] $Rf^2[C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}]_2$ (3)

[0264] (式中,$Rf^2$、$R^1$、$Y^2$、$X^2$、a、b'与上述相同。)

[0265] 所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的优选的合成方法,例如,通过首先使下述通式(4)

[0266] $Rf^2[C(=O)-X^3]_2$ (4)

[0267] (式中,$Rf^2$与上述相同,$X^3$为卤素原子或者未取代或氟取代烷氧基。)

[0268] 所示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物与由下述通式(5)

[0269] $H-NR^1_a[Y^2[OH]_{b'}]_{2-a}$ (5)

[0270] (式中,$R^1$、$Y^2$、a、b'与上述相同。)

[0271] 表示的氨基醇化合物进行酰胺化反应,从而得到作为中间体的含有氟聚醚基的醇

化合物。

[0272] 其中,上述式(4)中的$X^3$为卤素原子、或优选碳原子数1～10、更优选碳原子数1～6的未取代或氟取代烷氧基,具体地,可列举出氟、氯、溴等卤素原子、甲氧基、乙氧基、丙氧基、异丙氧基、丁氧基、异丁氧基、叔丁氧基、己氧基、辛氧基等烷氧基、这些基团的氢原子的一部分或全部被氟原子取代的、三氟甲氧基、2,2,2-三氟乙氧基、1,1,1,3,3,3-六氟异丙氧基等氟取代烷氧基。

[0273] 作为由上述式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物,具体地,可列举出下述所示的化合物。

[0274] $Rf^2[C(=O)-Cl]_2$

[0275] $Rf^2[C(=O)-F]_2$

[0276] $Rf^2[C(=O)-O-CH_3]_2$

[0277] $Rf^2[C(=O)-O-C_2H_5]_2$

[0278] $Rf^2[C(=O)-O-C_3H_7]_2$

[0279] $Rf^2[C(=O)-O-C_4H_9]_2$

[0280] $Rf^2[C(=O)-O-C_5H_{11}]_2$

[0281] $Rf^2[C(=O)-O-C_6H_{13}]_2$

[0282] $Rf^2[C(=O)-O-CF_3]_2$

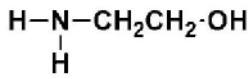
[0283] $Rf^2[C(=O)-O-C_2F_5]_2$

[0284] $Rf^2[C(=O)-O-CH(CF_3)_2]_2$

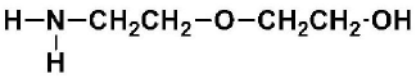
[0285] (式中,$Rf^2$与上述相同。)

[0286] 另外,作为由上述式(5)表示的氨基醇化合物,能够例示下述所示的化合物。

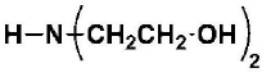
[0287] [化39]



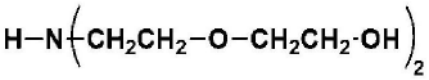
[0288]



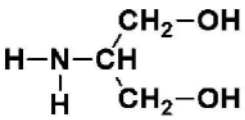
[0289] [化40]



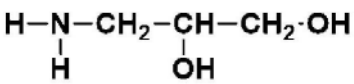
[0290]



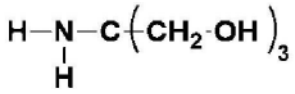
[0291] [化41]



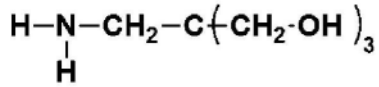
[0292]

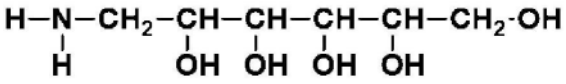


[0293] [化42]



[0294]





[0295] 就由式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物与由式(5)表示的氨基醇化合物的反应比例而言,相对于由式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物的酰卤或酯基的总摩尔数,优选使用1～12倍摩尔、特别是1.2～6倍摩尔的由式(5)表示的氨基醇化合物进行反应。如果由式(5)表示的氨基醇化合物与其相比过少,则有时难以得到目标的含有氟聚醚基的醇化合物。

[0296] 该酰胺化反应优选将由上述式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物与由式(5)表示的氨基醇化合物混合,在反应温度0～100℃、优选0～80℃下进行反应1分钟～48小时、特别是10分钟～12小时。如果反应温度过低,则有时在反应没有充分地进行的状态下反应停止,如果过高,则有时发生不希望的副反应、原料的分解等。

[0297] 上述的酰胺化反应即使溶剂不存在也可实施,但根据需要可用溶剂稀释。此时,稀释溶剂能够利用一般广泛地使用的有机溶剂,但优选沸点为目标的反应温度以上且不阻碍反应的有机溶剂。作为这样的溶剂,例如优选六氟间二甲苯、次苄基三氟等氟改性芳族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等部分氟改性的溶剂,特别优选六氟间二甲苯。

[0298] 在使用溶剂的情况下,其使用量相对于由式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物100质量份,优选为5～2000质量份,更优选为50～500质量份。如果比其少,则溶剂产生的稀释的效果变弱,如果比其多,则稀释度过度升高,有时导致反应速度的降低。

[0299] 反应结束后,优选将未反应的由式(5)表示的氨基醇化合物、稀释溶剂采用减压馏除、萃取、吸附等公知的方法除去。

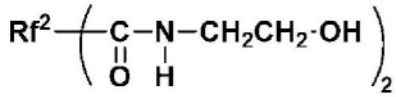
[0300] 通过这样使由通式(4)表示的在分子链末端具有酰卤或酯的含有氟聚醚基的化合物与由通式(5)表示的氨基醇化合物进行酰胺化反应,从而能够得到由下述通式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物。

[0301] $Rf^2[C(=O)-NR^1_a[Y^2[OH]_{b'}]_{2-a}]_2$ (6)

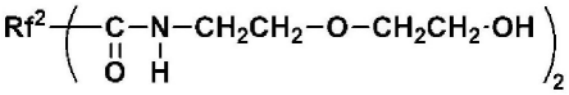
[0302] (式中,$Rf^2$、$R^1$、$Y^2$、a、b'与上述相同。)

[0303] 作为这样的由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物,能够例示下述所示的化合物。

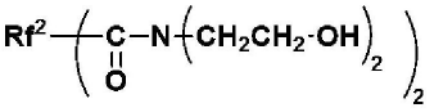
[0304] [化43]



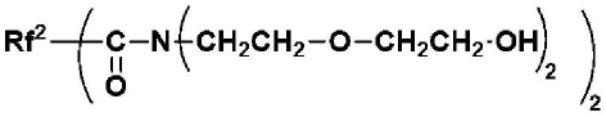
[0305]



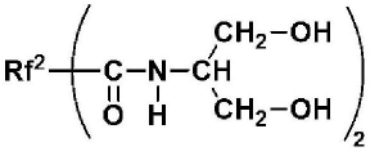
[0306] [化44]



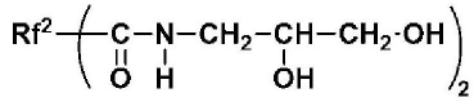
[0307]



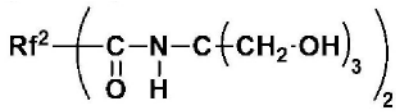
[0308] [化45]



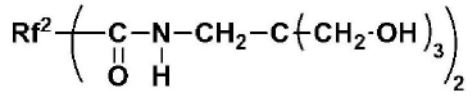
[0309]

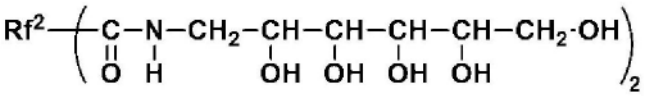


[0310] [化46]



[0311]





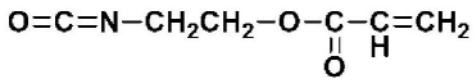
[0312] (式中,$Rf^2$与上述相同。)

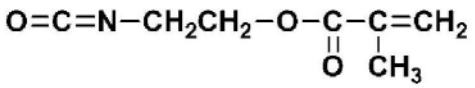
[0313] 其次,通过在上述得到的由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物中引入(甲基)丙烯酰基,从而能够得到目标的由式(3)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物。

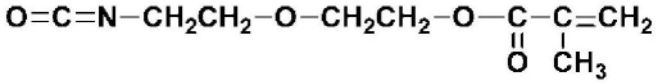
[0314] 作为在由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物中引入(甲基)丙烯酰基的方法,可列举出使由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物与含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物反应的方法。

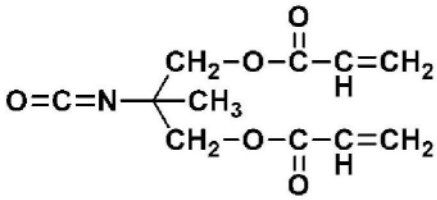
[0315] 作为含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物,可列举出下述所示的化合物。

[0316] [化47]





[0317] 



[0318] 就含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物而言,相对于含有氟聚醚基的醇化合物的羟基量的合计,可装入等摩尔以上并反应,使羟基全部反应,只要相对于含有氟聚醚基的醇化合物1摩尔,平均引入1摩尔以上的(甲基)丙烯酰基即可,通过使羟基过剩,可使未反应的含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物不残存。具体地,在将反应系中的含有氟聚醚基的醇化合物量设为x摩尔、将含有氟聚醚基的醇化合物的羟基量的合计设为y摩尔的情况下,含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物优选为x摩尔以上且2y摩尔以下,特别优选为x摩尔以上且0.6y摩尔以上1.4y摩尔以下。在过少的情况下,完全没有引入(甲基)丙烯酰基的含有氟聚醚基的醇化合物残存的可能性升高,在过多的情况下,未反应的含有(甲基)丙烯酰基的异氰酸酯化合物的除去变得困难。

[0319] 另外,反应时,根据需要可用适当的溶剂稀释,进行反应。作为这样的溶剂,只要是不与含有氟聚醚基的醇化合物的羟基、含有(甲基)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,可列举出甲苯、二甲苯、异辛烷等烃系溶剂、四氢呋喃(THF)、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[别名:六氟间二甲苯]、次苄基三氟等氟改性芳族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等。该溶剂在反应后可采用减压馏除等公知的方法除去。

[0320] 对溶剂的使用量并无特别限定,相对于反应成分的总合计质量,优选10倍以下。如果溶剂的使用量过多,则有时反应速度大幅地下降。

[0321] 另外,反应时,根据需要可添加阻聚剂。作为阻聚剂,并无特别限制,通常,能够使用用作丙烯酸系化合物的阻聚剂的物质。具体地,能够列举出氢醌、氢醌单甲基醚、4-叔丁基邻苯二酚、二丁基羟基甲苯等。

[0322] 阻聚剂的使用量可由反应条件、反应后的精制条件、最终的使用条件决定,并无特别限制,但通常,相对于反应成分的总合计质量,为0.01~5000ppm,特别优选为0.1~500ppm。

[0323] 另外,在反应时,为了增加反应的速度,可加入适当的催化剂。作为催化剂,例如可例示二乙酸二丁基锡、二月桂酸二丁基锡、二辛酸二丁基锡、二乙酸二辛基锡、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[别名:原钛酸四(2-乙基己基)酯]、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、羧酸铋化合物等。这些并不限定于其1种,能够作为2种或其以上的混合物使用,特别从毒性和反应性的方面出发,优选使用钛化合物、铋化合物。

[0324] 通过相对于反应成分的总合计质量,加入0.01～2质量%、优选0.05～1质量%的这些催化剂,从而能够增加反应速度。

[0325] 上述反应在0～120℃、优选10～100℃的温度下进行1分钟～500小时、优选10分钟～48小时。如果反应温度过低,则有时反应速度过度变慢,如果反应温度过高,则作为副反应,有可能发生(甲基)丙烯酰基的聚合。

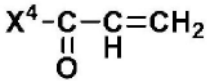
[0326] 反应结束后,通过将未反应的异氰酸酯化合物和溶剂等采用馏除、吸附、过滤、清洗等方法除去,从而能够得到由上述式(3)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物。

[0327] 另外,反应停止时,可在体系内添加甲醇、乙醇等醇化合物,与未反应的异氰酸酯化合物形成氨基甲酸酯键。生成的氨基甲酸酯(甲基)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,也能够在残存的状态下使用。

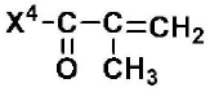
[0328] 另外,作为在由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物中引入(甲基)丙烯酰基的另外的方法,可列举出使由式(6)表示的含有氟聚醚基的醇化合物与(甲基)丙烯酰卤反应以形成酯的方法。

[0329] 作为(甲基)丙烯酰卤,可列举出下述所示的化合物。

[0330] [化48]



[0331]



[0332] (式中,$X^4$为氟、氯、溴等卤素原子。)

[0333] 特别优选丙烯酰氯、甲基丙烯酰氯。

[0334] 就(甲基)丙烯酰卤而言,相对于含有氟聚醚基的醇化合物的羟基量的合计,优选装入等摩尔以上使其反应,使羟基全部反应。具体地,相对于反应系中的含有氟聚醚基的醇化合物中的羟基量,优选使用1～6倍摩尔、特别是1.2～4倍摩尔的(甲基)丙烯酰卤使其反应。在过少的情况下,没有引入(甲基)丙烯酰基的含有氟聚醚基的醇化合物残存的可能性升高。

[0335] 在使含有氟聚醚基的醇化合物与(甲基)丙烯酰卤反应的酯生成反应中,优选使用受酸剂,将上述式(6)所示的含有氟聚醚基的醇化合物、(甲基)丙烯酰卤和受酸剂混合搅拌。受酸剂能够使用三乙胺、吡啶、脲等。

[0336] 就受酸剂的使用量而言,相对于(甲基)丙烯酰卤的摩尔数,优选0.9～3倍左右。如果过少,则未被捕集的酸大量地残存,如果过多,则剩余的受酸剂的除去变得困难。

[0337] 另外,在反应时,根据需要可用适当的溶剂稀释,进行反应。作为这样的溶剂,只要

是不与含有氟聚醚基的醇化合物的羟基、(甲基)丙烯酰卤的卤素原子反应的溶剂,就能够无特别限制地使用,具体地,可列举出甲苯、二甲苯、异辛烷等烃系溶剂、四氢呋喃(THF)、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[别名:六氟间二甲苯]、次苄基三氟等氟改性芳族烃系溶剂、甲基全氟丁基醚等氟改性醚系溶剂等。该溶剂在反应后可采用减压馏除等公知的方法除去。

[0338] 对溶剂的使用量并无特别限定,相对于反应成分的总合计质量,优选10倍以下。如果溶剂的使用量过多,则有时反应速度大幅地降低。

[0339] 上述反应在0～120℃、优选10～100℃的温度下进行1分钟～500小时、优选10分钟～48小时。如果反应温度过低,则有时反应速度过度变慢,如果反应温度过高,则作为副反应,有可能发生(甲基)丙烯酰基的聚合。

[0340] 反应结束后,通过将未反应的(甲基)丙烯酰卤和溶剂等采用馏除、吸附、过滤、清洗等方法除去,从而能够得到由上述式(3)表示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物。

[0341] 这样得到的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物不含挥发性有机化合物(挥发性有机溶剂)。应予说明,(A)含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物可单独使用1种,也可将2种以上并用。

[0342] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物中的第二必要成分为(B)23℃下的粘度为5000mPa·s以下、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物,不包括(A)成分。(B)成分的丙烯酸系化合物可包含丙烯酸系结构以外的氧原子、氮原子,具体地,可包含醚键、氨基甲酸酯键、异氰酸酯基、羟基。

[0343] 就(B)成分而言,从与(A)成分的溶解性出发,23℃下的粘度为5000mPa·s以下,优选为0.4～2000mPa·s。如果23℃下的粘度超过5000mPa·s,则变得难以与(A)成分混合,并且处理性差。本发明中,粘度能够采用旋转粘度计(例如BL型、GH型、BS型、锥板型、流变仪等)测定(下同)。

[0344] 这样的(B)成分中,作为在分子中具有1个(甲基)丙烯酰基的化合物的优选例,具体地,示出由下述通式(7)表示的化合物。

[0345] $CH_2=C(R^5)C(=O)OR^4$ (7)

[0346] (式中,$R^4$为可包含氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基或羟基的碳原子数1～20的一价的烃基,与碳原子键合的氢原子的一部分可被氟原子取代。$R^5$为氢原子、甲基、氟原子或碳原子数1～6的氟烷基。)

[0347] 在上述式(7)中,$R^4$为可包含氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基或羟基的碳原子数1～20的一价的烃基,优选为碳原子数1～20、优选1～10的烷基、碳原子数6～20、优选6～10的芳基或碳原子数7～20、优选7～10的芳烷基,它们可为支链,也可形成环状,可包含脂肪族不饱和(双)键、氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基、羟基。作为$R^4$,具体地,例如能够列举出甲基、乙基、丙基、丁基、异丁基、己基、环己基、辛基、2-乙基-己基、异癸基、十三烷基、异硬脂基、苯基、苄基、异冰片基、二环戊基、二环戊烯基、糠基、四氢糠基、四氢吡喃基、2-(2-乙氧基乙氧基)乙基、$-CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH(CH_3)-OH$、$-CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、4-羟基环己基、$-CH_2CH_2-NCO$等。

[0348] 另外,$R^4$的与碳原子键合的氢原子的一部分可被氟原子取代。

[0349] 另外,在上述式(7)中,$R^5$为氢原子、甲基、氟原子、或三氟甲基、三氟丙基、九氟丁

基等碳原子数1～6的氟烷基,特别优选氢原子、甲基、氟原子、三氟甲基。

[0350] 作为这样的式(7)所示的化合物,具体地,可列举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基-己酯、(甲基)丙烯酸异癸酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸异硬脂酯、(甲基)丙烯酸2-(2-乙氧基乙氧基)乙酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁酯、(甲基)丙烯酸5-羟基戊酯、(甲基)丙烯酸6-羟基己酯、(甲基)丙烯酸4-羟基环己酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯、新戊二醇-(甲基)丙烯酸-苯甲酸酯等。

[0351] 另外,在式(7)中,作为$R^4$的与碳原子键合的氢原子的一部分被氟原子取代的化合物,具体地,可列举出乙基2-氟(甲基)丙烯酸酯、苯基2-氟(甲基)丙烯酸酯、3-氟丙基(甲基)丙烯酸酯、2,2-二氟乙基(甲基)丙烯酸酯、甲基3,3-二氟(甲基)丙烯酸酯、2-氟乙基(甲基)丙烯酸酯、甲基2-氟(甲基)丙烯酸酯、1H,1H-全氟壬基(甲基)丙烯酸酯、甲基2,3,3-三氟(甲基)丙烯酸酯、五氟苄基(甲基)丙烯酸酯、五氟苯基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基2-氟(甲基)丙烯酸酯、甲基2-氟(甲基)丙烯酸酯、六氟异丙基(甲基)丙烯酸酯、甲基3-(4-氟苯基)(甲基)丙烯酸酯、3-(三氟甲基)苄基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H-全氟辛基(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、七氟异丙基(甲基)丙烯酸酯、2-(全氟丁基)乙基(甲基)丙烯酸酯、2-(全氟己基)乙基(甲基)丙烯酸酯、1H,1H-五氟丙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氟乙基-2-氟(甲基)丙烯酸酯、甲基3-(2,4-二氟苯基)(甲基)丙烯酸酯、乙基(2E)-3-(4-氟苯基)(甲基)丙烯酸酯、2,2,2-三氯乙基-2-氟(甲基)丙烯酸酯、1H,1H-五氟丁基-2-氟(甲基)丙烯酸酯、甲基2-(三氟甲基)(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、叔丁基2-(三氟甲基)(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,5H-八氟戊基(甲基)丙烯酸酯、(E)-甲基3-(2,5-二氟苯基)(甲基)丙烯酸酯、(E)-甲基3-(3,5-二氟苯基)(甲基)丙烯酸酯、1H,1H,7H-十二氟苯基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,4,4,4-六氟丁基(甲基)丙烯酸酯等。另外,作为市售品,例如可列举出产品名“CHEMINOX FAAC-4”、“CHEMINOX FAAC-6”、“CHEMINOX FAMAC-4”、“CHEMINOX FAMAC-6”(以上为Unimatec公司制造)、“VISCOAT 3F”、“VISCOAT 4F”、“VISCOAT 8F”、“VISCOAT 8FM”、“VISCOAT 13F”(以上为大阪有机化学工业公司制造)等。

[0352] 另外,即使是不符合式(7)的化合物,例如具有环氧乙烷、环氧丙烷、四氢呋喃、内酯等重复单元结构、具有各种烷氧基末端的丙烯酸酯化合物这样的、甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇(甲基)丙烯酸酯、以壬基酚EO加成物丙烯酸酯等名称市售的(甲基)丙烯酸系化合物,只要23℃下的粘度为5000mPa·s以下,则也能够使用。

[0353] 进而,作为(B)成分中在分子中具有2个(甲基)丙烯酰基的化合物的优选例,具体地,示出由下述通式(8)表示的化合物。

[0354] $CH_2=C(R^7)C(=O)O-R^6-O(O=)C(R^7)C=CH_2$ (8)

[0355] (式中,$R^6$为可包含氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基或羟基的碳原子数1～20的二价的烃基,与碳原子键合的氢原子的一部分可被氟原子取代。$R^7$各自独立地为氢原子、甲基、氟原子或碳原子数1～6的氟烷基。)

[0356] 在上述式(8)中,$R^6$为可包含氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基或羟基的碳原子数1

～20的二价的烃基,优选为碳原子数1～20、优选1～10的亚烷基、碳原子数6～20、优选6～10的亚芳基或碳原子数7～20、优选7～10的亚芳烷基,它们可为支链,也可形成环状,可包含脂肪族不饱和(双)键、氨基甲酸酯键、醚键、异氰酸酯基、羟基。作为$R^6$,具体地,例如能够列举出亚甲基、亚乙基、亚丙基(三亚甲基、甲基亚乙基)、亚丁基(四亚甲基、甲基亚丙基)、亚已基(六亚甲基)、亚环已基、八亚甲基、九亚甲基、十亚甲基、$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$、$-C_3H_6-O-C_3H_6-$、亚苯基、亚二环戊基、亚二环戊烯基、亚糠基、亚四氢糠基、亚四氢吡喃基等。

[0357] 另外,$R^6$的与碳原子键合的氢原子的一部分可被氟原子取代。

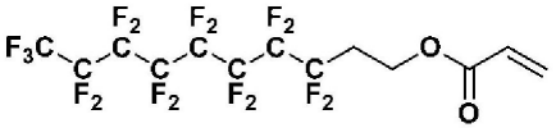
[0358] 另外,$R^7$各自独立地为氢原子、甲基、氟原子、三氟甲基、三氟丙基、或九氟丁基等碳原子数1～6的氟烷基,特别优选氢原子、甲基、氟原子、三氟甲基。

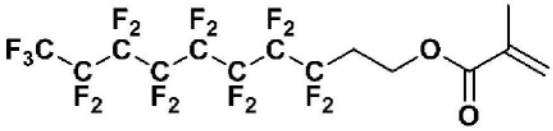
[0359] 作为这样的由式(8)表示的化合物,更具体地,能够列举出1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、二丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-已二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯等。

[0360] (B)成分更优选为含有氟烷基并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的化合物。在(B)成分为含有氟烷基的化合物的情况下,与(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的相容性变得良好,固化物的透明性提高。

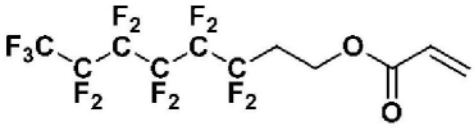
[0361] 作为这样的化合物,具体地,可列举出由下述式表示的化合物。

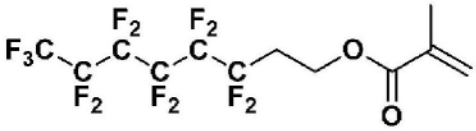
[0362] [化49]



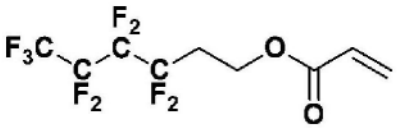


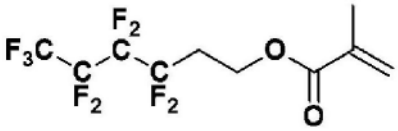
[0363]



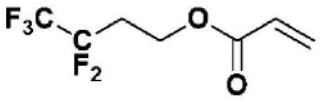


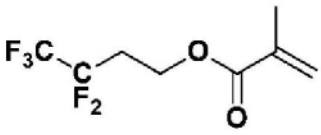
[0364] [化50]



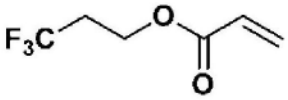


[0365]

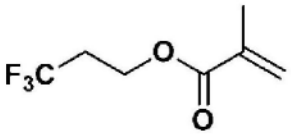




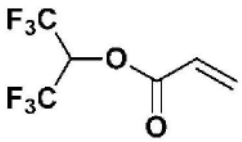
[0366] [化51]



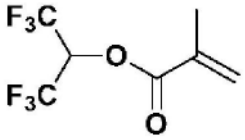
[0367]



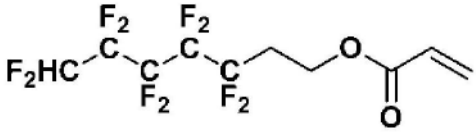
[0368] [化52]



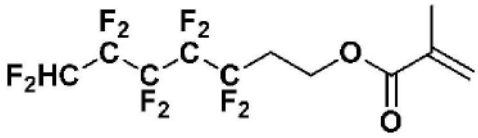
[0369]



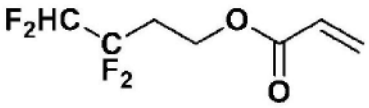
[0370] [化53]



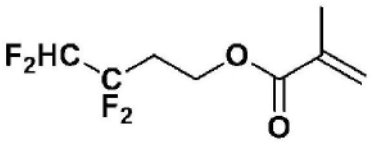
[0371]



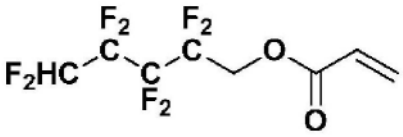
[0372] [化54]



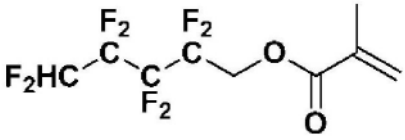
[0373]



[0374] [化55]



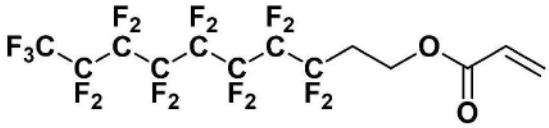
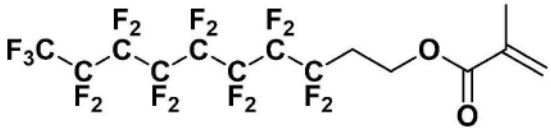
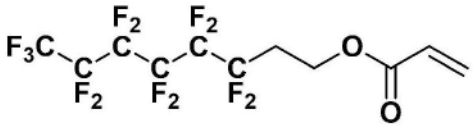
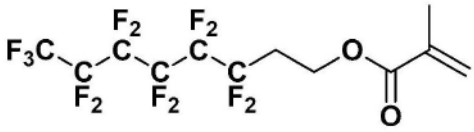
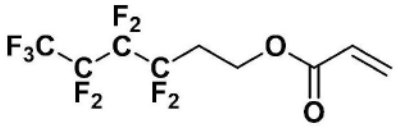
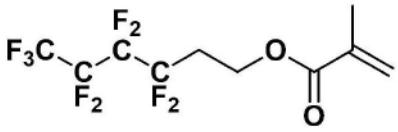
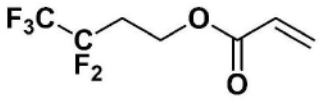
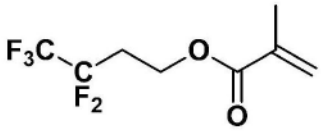
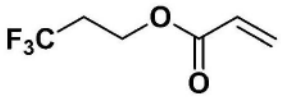
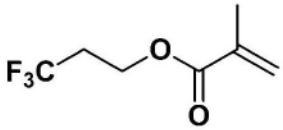
[0375]



[0376] 进而,(B)成分特别优选为含有1个以上碳原子数1～8的全氟烷基、并且含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的化合物。

[0377] 作为这样的化合物,具体地,可列举出由下述式表示的化合物。

[0378] [化56]

[0379] 










[0380] (B)成分可为单一化合物或者符合上述定义的多个化合物的混合物,在混合物的情况下,可将符合(B)成分的化合物的含量的合计作为(B)成分的含量计算。符合(B)成分的化合物可根据需要采用公知的方法合成,从试剂制造商等将各种产品市售,也能够将其直接使用。

[0381] 就(B)成分的含量而言,相对于(A)成分100质量份,为0.1～300质量份,优选为1～100质量份。在不到0.1质量份时,难以将含氟活性能量射线固化性组合物的粘度调整到显示优异的处理性的范围,如果超过300质量份,则含氟活性能量射线固化性组合物的低折射率性的显现变得困难。

[0382] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物中的第三必要成分为(C)光聚合引发剂。

[0383] (C)成分的光聚合引发剂只要能够通过活性能量射线照射使丙烯酸系化合物固化,则并无特别限定,例如可列举出苯乙酮、二苯甲酮、2-羟基-2-甲基苯丙酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羟基环已基苯基酮、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-酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(邻苯甲酰基肟)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-1-(邻乙酰基肟)、2-羟基-1-{4-[4-(2-羟基-2-甲基丙酰基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮等,可单独使用1种,也可将2种以上并用。这些中,从光固化性优异的观点出发,优选烷基苯酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂。

[0384] 另外,(C)成分的光聚合引发剂如果在结构中不含氟原子,则更优选。在结构中不含氟原子的光聚合引发剂在获得性的方面优异,通过利用各种市售品的光聚合引发剂,从而能够控制含氟活性能量射线固化性组合物的吸收波长、固化特性。

[0385] 就(C)成分的含量而言,相对于(A)成分100质量份,为0.01～20质量份,优选为0.1～6质量份。如果添加量比其少,则固化性降低,如果比其多,则对固化后的物性的影响变大。

[0386] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物特别优选为没有配合不具有与丙烯酰基反应的基团的挥发性有机化合物(特别是在分子中不含(甲基)丙烯酰基的非反应性的挥发性有机化合物(或挥发性有机溶剂))的组合物(即,无溶剂系的含氟活性能量射线固化性组合物)。在不含不具有与丙烯酰基反应的基团的挥发性有机化合物的情况下,固化物的形成前的采用加热的溶剂除去变得不需要,因此能够使工艺节能化。

[0387] 在本发明的含氟活性能量射线固化性组合物中,除此以外,也能够配合硫醇化合物、马来酰亚胺化合物等、丙烯酸系以外的活性能量射线反应性化合物、阻聚剂、抗静电剂、消泡剂、粘度调节剂、耐光稳定剂、耐热稳定剂、抗氧化剂、表面活性剂、着色剂、和高分子、无机物的填料等。对于它们的结构并无特别限制,能够在不损害本发明的目的的范围使用公知的物质。

[0388] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物能够采用以往公知的方法制造。例如,通过将(A)成分～(C)成分、和根据需要的其他成分的规定量配合,使用混合机等混合手段,优选在10℃以上且70℃以下的温度下混合优选0.1小时以上且5小时以下,从而能够制造。另外,优选在遮光环境下制造。

[0389] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物在23℃下的粘度为10～100000mPa·s,优选为10～70000mPa·s,更优选为10～40000mPa·s。在具有这样的粘度的情况下,得到处理性(操作性)良好的固化性组合物。这里所说的处理性(操作性),例如在处理本发明的含氟活性能量射线固化性组合物的情况下,是指在涂布等操作时难以发生粘度低引起的液体滴落、透印等现象或者难以发生粘度高引起的分取性差、流平性恶化等现象。本发明中,为了使23℃下的粘度为上述范围,适当地调整较高粘度的(A)成分的比例和较低粘度的(B)成

分的比例是简便而优选的。

[0390] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物的温度25℃、波长589nm的条件下的折射率优选为1.390以下,更优选为1.380以下,进一步优选为1.370以下。在具有这样的折射率的情况下,能够形成在光学部件用途中有用的低折射率的固化物。应予说明,折射率例如能够采用阿贝折射计等折射计测定。在本发明中,要使温度25℃、波长589nm的条件下的折射率为1.390以下,(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物需要具有由碳原子数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500~40000的二价的全氟聚醚基。

[0391] 如上所述得到的本发明的含氟活性能量射线固化性组合物由于具有丙烯酰基或α取代丙烯酰基作为活性能量射线固化性基团,因此可采用紫外线、电子束等活性能量射线固化,由于具有作为具有低折射率性和耐水蒸汽性的基团的全氟聚醚基,因此可形成具有低折射率和优异的耐水蒸汽性的透明的固化物。

[0392] 进而,在本发明中,提供上述的本发明的含氟活性能量射线固化性组合物的固化物。该固化物通过对上述的本发明的含氟活性能量射线固化性组合物照射电子束、紫外线、可见光等光而得到,对光源并无特别限定,例如,可列举出汞灯、黑光灯、金属卤化物灯、钠灯、卤素灯、氙灯、LED灯、荧光灯、太阳光、电子束照射装置等。作为光,特别优选紫外线,作为紫外线源,优选汞灯、金属卤化物灯、LED灯。就光照射的照射量而言,从固化物的特性的观点出发,优选在10~10000mJ/cm$^2$、特别是100~4000mJ/cm$^2$的范围。如果过少,则未固化成分残存,如果过多,则固化物有可能劣化。

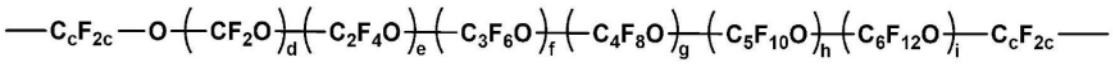
[0393] 另外,为了防止氧产生的固化阻碍,可在紫外线照射时将照射气氛用氮、二氧化碳、氩等不含氧分子的非活性气体置换,或者将固化物表面用具有脱模性的具有紫外线透过性的保护层覆盖,从其上照射紫外线,或者在基材具有紫外线透过性的情况下将固化物表面用具有脱模性的保护层覆盖后从基材侧面照射紫外线。另外,为了有效地进行固化物的流平或固化物中的(甲基)丙烯酰基的聚合,可在紫外线照射前和照射中将固化物和基材用红外线、热风干燥炉等任意的方法加热。

[0394] 如上所述,使本发明的含氟活性能量射线固化性组合物固化而成的固化物显示低折射率,并且耐水蒸汽性优异。

[0395] 该固化物在温度25℃、波长589nm的条件下的折射率优选为1.400以下,更优选为1.390以下,进一步优选为1.380以下。在具有这样的折射率的情况下,在光学部件用途中特别有用。在本发明中,要使上述条件下的折射率为1.400以下,含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物需要具有由碳原子数1~6的全氟亚烷基和氧原子构成的数均分子量500~40000的二价的全氟聚醚基。

[0396] 另外,该固化物在95℃、100%RH条件下加热12小时后的硬度的变化值优选为初期值±10分以内,更优选为初期值±7分以内。在变化值为初期值±10分以内的情况下,耐水蒸汽性优异。作为上述硬度的测定方法,具体地,能够按照JIS K6253测定。本发明中,要使上述硬度的变化值为上述范围内,优选使(A)成分中所含的二价的全氟聚醚基即Rf$^1$或Rf$^2$为由下述式表示的结构。

[0397] [化57]

[0398] 

[0399] (式中,c、d、e、f、g、h、i和d+e+f+g+h+i与上述相同,这些各单元可为直链状,也可为支链状,另外,在带有d、e、f、g、h、i的括弧内所示的各重复单元可无规地键合。)

[0400] 进而,在本发明中,提供构成的全部或至少其构成的一部分具有上述的本发明的含氟活性能量射线固化性组合物的固化物的物品。如上所述,如果使用本发明的含氟活性能量射线固化性组合物,则能够对于物品赋予低折射率性和耐水蒸汽性。

[0401] 本发明的含氟活性能量射线固化性组合物能够适合用于光学部件,具体地,能够用作减反射剂、光纤的涂布剂、透镜等。

[0402] 其中,作为本发明的含氟活性能量射线固化性组合物的涂布方法,并无特别限制,例如能够使用刮板涂布、辊涂、凹版涂布、流涂、浸涂、喷涂、旋涂、棒涂、丝网印刷等公知的涂布方法。

[0403] 涂布后,对涂膜照射活性能量射线,使其固化。其中,作为活性能量射线,能够通过照射电子束、紫外线、可见光等任意的光而固化,对光源并无特别限定,例如可列举出汞灯、黑光灯、金属卤化物灯、钠灯、卤素灯、氙灯、LED灯、荧光灯、太阳光、电子束照射装置等。作为光,特别优选紫外线,作为紫外线源,优选汞灯、金属卤化物灯、LED灯。就光照射的照射量而言,从固化物的特性的观点出发,优选在10~10000mJ/cm$^2$、特别是100~4000mJ/cm$^2$的范围。如果过少,则未固化成分残存,如果过多,则固化物有可能劣化。

[0404] 另外,为了防止氧产生的固化阻碍,可在紫外线照射时将照射气氛用氮、二氧化碳、氩等不含氧分子的非活性气体置换,或者将固化物表面用具有脱模性的具有紫外线透过性的保护层覆盖,从其上照射紫外线,或者在基材具有紫外线透过性的情况下将固化物表面用具有脱模性的保护层覆盖后从基材侧面照射紫外线。另外,为了有效地进行固化物的流平或固化物中的(甲基)丙烯酰基的聚合,可在紫外线照射前和照射中将固化物和基材用红外线、热风干燥炉等任意的方法加热。

[0405] 实施例

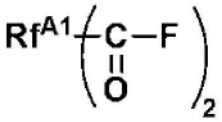
[0406] 以下示出合成例、实施例和比较例,对本发明具体地说明,但本发明并不受下述的实施例限制。应予说明,在下述的例子中,全氟聚醚基的数均分子量表示由基于$^{19}$F-NMR分析的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的末端结构和主链结构的特性峰强度比率算出的值,(B)成分的粘度表示按照JIS K7117在23℃下测定的值。

[0407] (A)含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物的合成

[0408] [合成例1]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-1)的合成

[0409] 在干燥氮气氛下,在反应容器中装入平均结构由下述式

[0410] [化58]

[0411] 

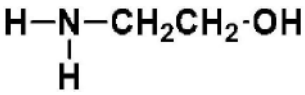
(I)

[0412] $Rf^{A1}$:-$CF_2CF_2O$-($CF_2CF_2CF_2O$)$_{25}$-$CF_2CF_2$-

[0413] ($Rf^{A1}$的数均分子量:约4400)

[0414] 表示的化合物(I)100g(0.025摩尔)、由下述式

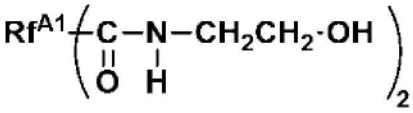
[0415] [化59]

[0416] 

(i)

[0417] 表示的化合物(i)12.2g(0.20摩尔)、和六氟间二甲苯100g,在干燥氮气氛下60℃下搅拌3小时。通过反应液的IR,确认了来自-C(=O)F键的带的消失。将得到的反应液水洗后减压馏除,得到由以下的结构式表示的含有氟聚醚基的醇化合物(II)92.3g。

[0418] [化60]

[0419] 

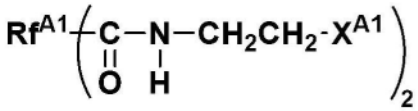
(II)

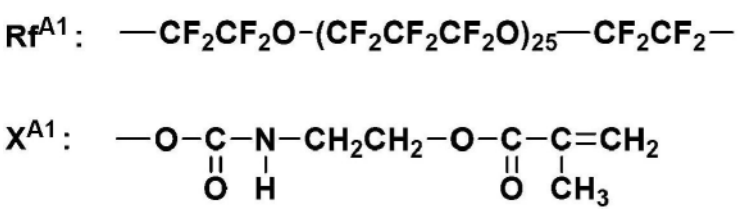
[0420] $Rf^{A1}$:-$CF_2CF_2O$-($CF_2CF_2CF_2O$)$_{25}$-$CF_2CF_2$--

[0421] ($Rf^{A1}$的数均分子量:约4400)

[0422] 在干燥空气气氛下、反应容器中,在采用上述的方法得到的含有氟聚醚基的醇化合物(II)50.0g(羟基量0.024摩尔)中将THF50.0g和甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯3.6g(0.024摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质46.3g。由$^1$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-1)。

[0423] [化61]



[0424] 

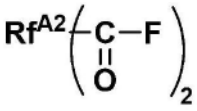
(A-1)

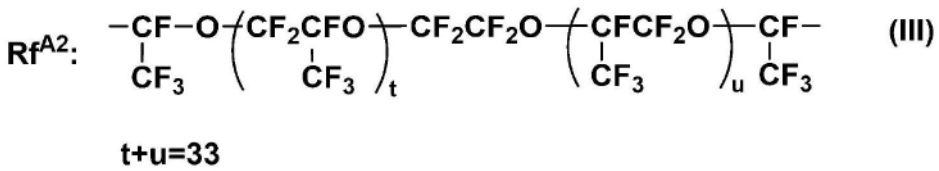
[0425] ($Rf^{A1}$的数均分子量:约4400)

[0426] [合成例2]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-2)的合成

[0427] 在干燥氮气氛下,在反应容器中装入平均结构由下述式

[0428] [化62]



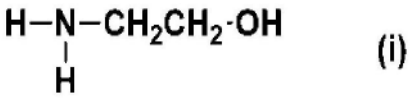
[0429] 

(III)

[0430] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

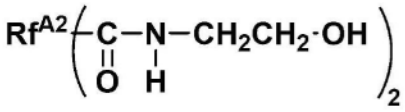
[0431] 表示的化合物(III)100g(0.017摩尔)、由下述式

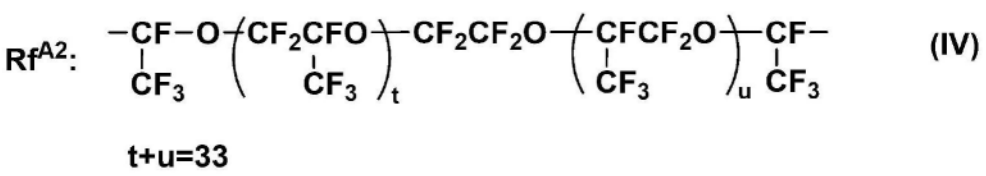
[0432] [化63]

[0433] 

[0434] 表示的化合物(i)8.5g(0.14摩尔)、和六氟间二甲苯100g,在干燥氮气氛下65℃下搅拌8小时。通过反应液的IR,确认了来自-C(=O)F键的带的消失。将得到的反应液水洗后减压馏除,得到由以下的结构式表示的含有氟聚醚基的醇化合物(IV)94.4g。

[0435] [化64]



[0436] 

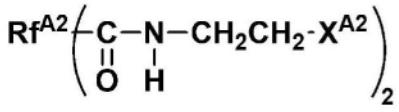
(IV)

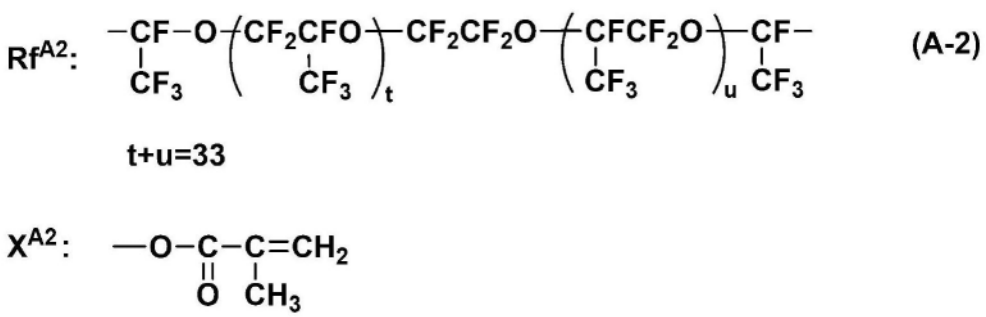
t+u=33

[0437] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0438] 在干燥空气气氛下、反应容器中,在采用上述的方法得到的含有氟聚醚基的醇化合物(IV)50.0g(羟基量0.017摩尔)中将六氟间二甲苯50.0g、甲基丙烯酰氯3.6g(0.034摩尔)和三乙胺4.4g(0.043摩尔)混合,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,水洗后进行减压馏除,得到液状高粘稠物质39.9g。由$^1$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-2)。

[0439] [化65]



[0440] 

(A-2)

t+u=33

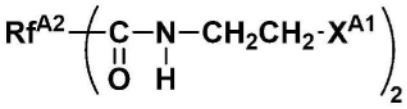


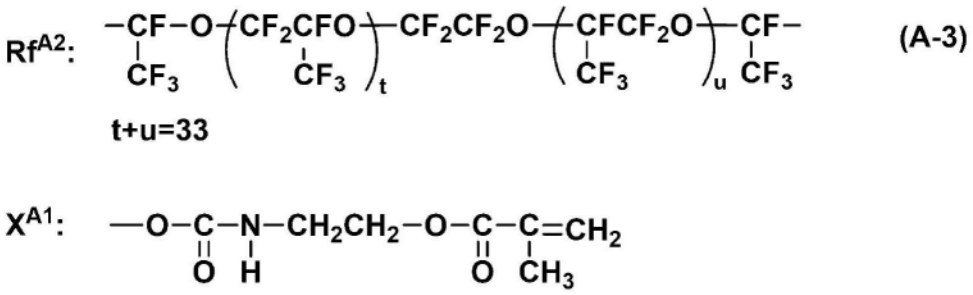
[0441] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0442] [合成例3]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-3)的合成

[0443] 在干燥空气气氛下,在反应容器中,在与合成例2同样地得到的含有氟聚醚基的醇化合物(IV)50.0g(羟基量0.017摩尔)中将THF50.0g和甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯2.6g(0.017摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质48.3g。由$^1$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-3)。

[0444] [化66]



[0445] 

(A-3)

t+u=33

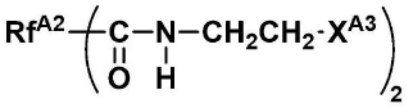


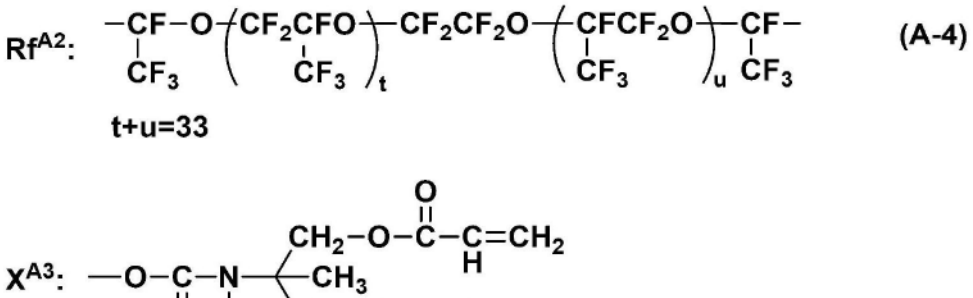
[0446] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0447] [合成例4]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-4)的合成

[0448] 在干燥空气气氛下,在反应容器中,在与合成例2同样地得到的含有氟聚醚基的醇化合物(IV)50.0g(羟基量0.017摩尔)中将THF50.0g和1,1-(双丙烯酰氧基甲基)乙基异氰酸酯4.1g(0.017摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质37.3g。由$^{1}$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-4)。

[0449] [化67]



[0450] 

(A-4)

t+u=33

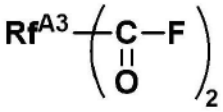


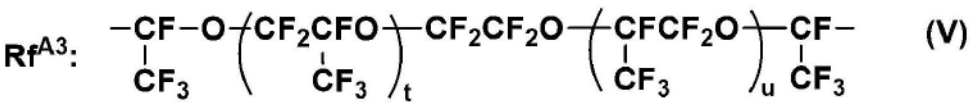
[0451] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0452] [合成例5]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-5)的合成

[0453] 在干燥氮气氛下,在反应容器中装入平均结构由下述式

[0454] [化68]



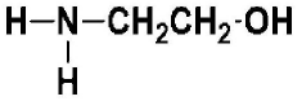
[0455] 

t+u=90

[0456] ($Rf^{A3}$的数均分子量:约15300)

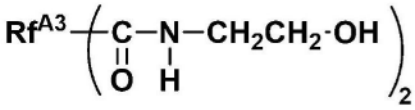
[0457] 表示的化合物(V)100g(0.0063摩尔)、由下述式

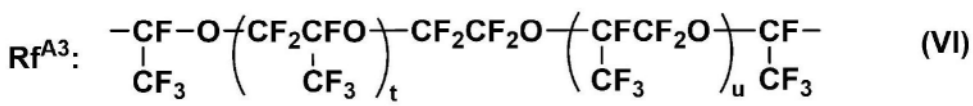
[0458] [化69]

[0459] 

[0460] 表示的化合物(i)3.1g(0.05摩尔)、和六氟间二甲苯100g,在干燥氮气氛下65℃下搅拌8小时。通过反应液的IR,确认了来自-C(=O)F键的带的消失。将得到的反应液水洗后减压馏除,得到由以下的结构式表示的含有氟聚醚基的醇化合物(VI)73.2g。

[0461] [化70]



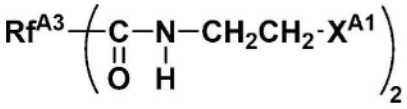
[0462] 

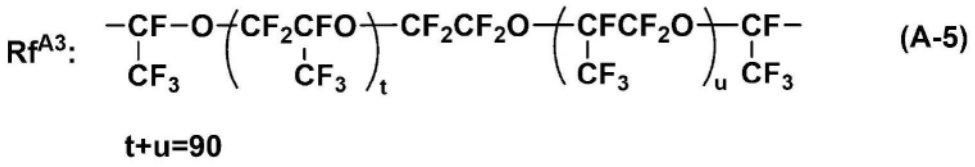
t+u=90

[0463] ($Rf^{A3}$的数均分子量:约15300)

[0464] 在干燥空气气氛下,在反应容器中,在采用上述的方法得到的含有氟聚醚基的醇化合物(VI)50.0g(羟基量0.0063摩尔)中将THF50.0g和甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯0.98g(0.0063摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质32.8g。由$^{1}$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-5)。

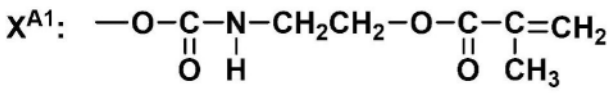
[0465] [化71]



[0466] 

(A-5)

t+u=90

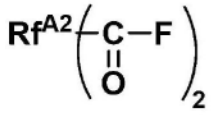


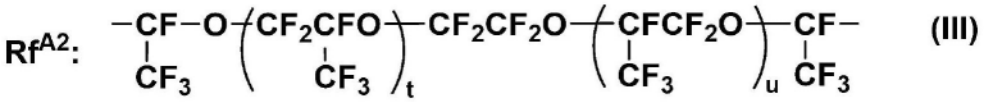
[0467] ($Rf^{A3}$的数均分子量:约15300)

[0468] [合成例6]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-6)的合成

[0469] 在干燥氮气氛下,在反应容器中装入平均结构由下述式

[0470] [化72]



[0471] 

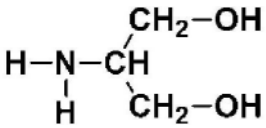
(III)

t+u=33

[0472] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0473] 表示的化合物(III)100g(0.017摩尔)、由下述式

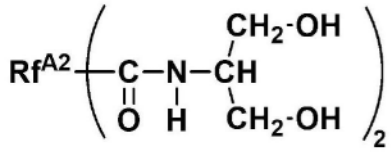
[0474] [化73]

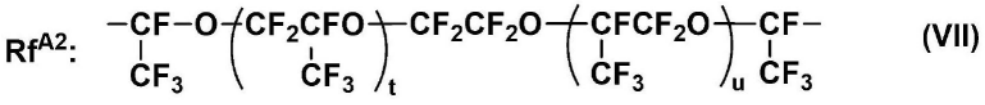
[0475] 

(ii)

[0476] 表示的化合物(ii)12.8g(0.14摩尔)、和六氟间二甲苯100g,在干燥氮气氛下65℃下搅拌8小时。通过反应液的IR,确认了来自-C(=O)F键的带的消失。将得到的反应液水洗后减压馏除,得到由以下的结构式表示的含有氟聚醚基的醇化合物(VII)88.7g。

[0477] [化74]



[0478] 

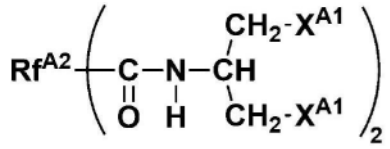
(VII)

t+u=33

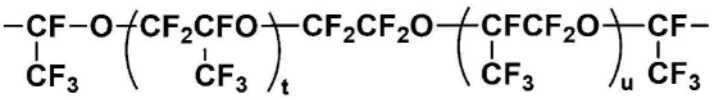
[0479] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0480] 在干燥空气气氛下,在反应容器中,在采用上述的方法得到的含有氟聚醚基的醇化合物(VII)50.0g(羟基量0.033摩尔)中将THF50.0g和甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯5.1g(0.033摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质36.6g。由$^1$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-6)。

[0481] [化75]



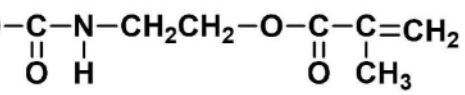
[0482] $Rf^{A2}$:



(A-6)

t+u=33

$X^{A1}$:



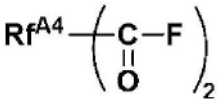
[0483] ($Rf^{A2}$的数均分子量:约5800)

[0484] [合成例7]含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-7)的合成

[0485] 在干燥氮气氛下,在反应容器中装入平均结构由下述式

[0486] [化76]

[0487]



(VIII)

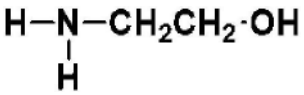
[0488] $Rf^{A4}$:--$CF_2O$--$(CF_2O)_{20}(C_2F_4O)_{19}$-$CF_2$-

[0489] (其中,$Rf^{A4}$的数均分子量为约3600,$Rf^{A4}$中的用括弧括起来的各重复单元的排列是无规的。)

[0490] 表示的化合物(VIII)100g(0.027摩尔)、由下述式

[0491] [化77]

[0492]

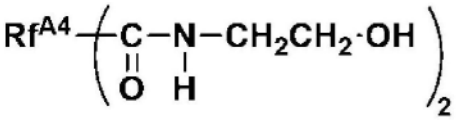


(i)

[0493] 表示的化合物(i)13.4g(0.22摩尔)和六氟间二甲苯100g,在干燥氮气氛下65℃下搅拌8小时。通过反应液的IR,确认了来自-C(=O)F键的带的消失。将得到的反应液水洗后减压馏除,得到由以下的结构式表示的含有氟聚醚基的醇化合物(IX)88.3g。

[0494] [化78]

[0495]



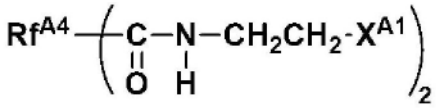
(IX)

[0496] $Rf^{A4}$:-$CF_2O$-$(CF_2O)_{20}(C_2F_4O)_{19}$-$CF_2$-

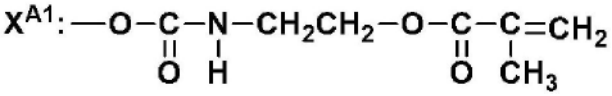
[0497] (其中,$Rf^{A4}$的数均分子量为约3600,$Rf^{A4}$中的用括弧括起来的各重复单元的排列是无规的。)

[0498] 在干燥空气气氛下,在反应容器中,在采用上述的方法得到的含有氟聚醚基的醇化合物(IX)50.0g(羟基量0.026摩尔)中将THF50.0g和甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯4.0g(0.026摩尔)混合,加热到50℃。向其中添加羧酸铋催化剂(楠本化成制造的XK-640)0.15g,在50℃下搅拌24小时。加热结束后,进行减压馏除,得到液状高粘稠物质32.8g。由$^1$H-NMR和IR的结果确认为下述式所示的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-7)。

[0499] [化79]



[0500] $Rf^{A4}$: $-CF_2O-(CF_2O)_{20}(C_2F_4O)_{19}-CF_2-$ (A-7)



[0501] (其中,$Rf^{A4}$的数均分子量为约3600,$Rf^{A4}$中的用括弧括起来的各重复单元的排列是无规的。)

[0502] 应予说明,在上述合成例1~7中得到的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-1)~(A-7)中不含挥发性有机化合物。

[0503] 含氟活性能量射线固化性组合物的制备

[0504] [实施例1~15、比较例1]

[0505] 使用上述合成例1~7中得到的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-1)~(A-7)、以下的丙烯酸系化合物(B-1)~(B-5)、和以下的光聚合引发剂(C-1)和(C-2),分别制备以下述表1所示的比例配合的含氟活性能量射线固化性组合物(F-1)~(F-16)。

[0506] (B-1)2-(全氟丁基)乙基甲基丙烯酸酯(粘度:2.2mPa·s)

[0507] (B-2)2-羟基乙基甲基丙烯酸酯(粘度:6.1mPa·s)

[0508] (B-3)1,6-己二醇二丙烯酸酯(粘度:6.5mPa·s)

[0509] (B-4)2-(全氟己基)乙基甲基丙烯酸酯(粘度:3.3mPa·s)

[0510] (B-5)1H,1H,5H-八氟戊基甲基丙烯酸酯(粘度:4.1mPa·s)

[0511] (C-1)2-羟基-2-甲基苯丙酮

[0512] (C-2)2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦

[0513] 组合物的配合比例

[0514] [表1]

[0515]

| | 含氟活性能量射线固化性组合物 | (A) | (A)配合量(质量份) | (B) | (B)配合量(质量份) | (C－1)配合量(质量份) | (C－2)配合量(质量份) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 实施例1 | (F－1) | (A－1) | 100 | (B－1) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例2 | (F－2) | (A－2) | 100 | (B－2) | 25 | 1.0 | 1.0 |
| 实施例3 | (F－3) | (A－2) | 100 | (B－1) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例4 | (F－4) | (A－3) | 100 | (B－2) | 25 | 1.0 | 1.0 |
| 实施例5 | (F－5) | (A－3) | 100 | (B－3) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例6 | (F－6) | (A－3) | 100 | (B－1) | 43 | 1.5 | 1.5 |
| 实施例7 | (F－7) | (A－3) | 100 | (B－1) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例8 | (F－8) | (A－3) | 100 | (B－5) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例9 | (F－9) | (A－4) | 100 | (B－3) | 25 | 1.0 | 1.0 |
| 实施例10 | (F－10) | (A－4) | 100 | (B－1) | 16 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例11 | (F－11) | (A－5) | 100 | (B－1) | 43 | 1.5 | 1.5 |
| 实施例12 | (F－12) | (A－5) | 100 | (B－4) | 5 | 0.5 | 0.5 |
| 实施例13 | (F－13) | (A－5) | 100 | (B－4) | 100 | 3.0 | 3.0 |
| 实施例14 | (F－14) | (A－6) | 100 | (B－1) | 25 | 1.0 | 1.0 |
| 实施例15 | (F－15) | (A－7) | 100 | (B－3) | 25 | 1.0 | 1.0 |
| 比较例1 | (F－16) | (A－3) | 100 | | | 0.5 | 0.5 |

[0516] 组合物的外观的评价

[0517] 通过目视观察按照下述基准评价实施例和比较例的各含氟活性能量射线固化性组合物的外观。将结果示于表2。

[0518] ○(良):均匀。

[0519] ×(不良):不均匀。

[0520] 组合物的粘度的评价

[0521] 实施例和比较例的各含氟活性能量射线固化性组合物的粘度在23℃条件下按照JIS K7117-1、Z8803测定。将结果示于表2。

[0522] 组合物的折射率的评价

[0523] 实施例和比较例的各含氟活性能量射线固化性组合物的折射率使用阿贝折射计(Atago公司制造:DR-A1),在温度:25℃、波长:589nm下测定。将结果示于表2。

[0524] [表2]

[0525]

| | 外观 | 粘度 (mPa·s) | 折射率 (－) |
|---|---|---|---|
| 实施例1 | ○ | 2,540 | 1.325 |
| 实施例2 | ○ | 2,880 | 1.344 |
| 实施例3 | ○ | 1,420 | 1.322 |
| 实施例4 | ○ | 6,800 | 1.352 |
| 实施例5 | ○ | 5,710 | 1.346 |
| 实施例6 | ○ | 381 | 1.335 |
| 实施例7 | ○ | 3,320 | 1.331 |
| 实施例8 | ○ | 3,910 | 1.331 |
| 实施例9 | ○ | 11,200 | 1.356 |
| 实施例10 | ○ | 8,990 | 1.334 |
| 实施例11 | ○ | 1,890 | 1.324 |
| 实施例12 | ○ | 69,200 | 1.313 |
| 实施例13 | ○ | 233 | 1.326 |
| 实施例14 | ○ | 6,870 | 1.338 |
| 实施例15 | ○ | 1,490 | 1.350 |
| 比较例1 | ○ | 239,000 | 1.327 |

[0526] 涂布和固化物的制作

[0527] 将实施例和比较例的各含氟活性能量射线固化性组合物在玻璃上刮板涂布(间隔物厚2.0mm)。进行真空脱泡后,使用传送带式UV-LED照射装置(Eye Graphics制造、波长365nm),在氮气氛中将峰强度490mW/cm$^2$、累积照射量1000mJ/cm$^2$的紫外线从涂布面和玻璃面照射合计2次,使组合物固化,得到厚约2mm的固化物。

[0528] 固化物的折射率的评价

[0529] 上述制作的实施例和比较例的固化物的折射率使用阿贝折射计(Atago公司制造:DR-A1),在温度:25℃、波长:589nm下测定。将结果示于表3。

[0530] 固化物的硬度、拉伸强度、断裂时伸长率的评价

[0531] 上述制作的实施例和比较例的固化物的硬度、拉伸强度、断裂时伸长率按照JIS K6250、6251、6253测定。应予说明,硬度使用Durometer A硬度计测定。将结果示于表3。

[0532] 固化物的耐水蒸汽试验

[0533] 将上述制作的实施例和比较例的固化物在空气气氛下95℃、100％RH下加热12小时。对于试验后的固化物,测定硬度、拉伸强度、断裂时伸长率。将它们的结果示于表3。

[0534] [表3]

[0535]

| | 折射率 | 硬度(A型硬度计) | | 拉伸强度(MPa) | | 断裂时伸长率(%) | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 初期 | 耐水蒸汽试验后 | 初期 | 耐水蒸汽试验后 | 初期 | 耐水蒸汽试验后 |
| 实施例1 | 1.332 | 66 | 62 | 1.8 | 1.7 | 70 | 60 |
| 实施例2 | 1.352 | 59 | 57 | 1.2 | 1.1 | 30 | 30 |
| 实施例3 | 1.330 | 60 | 59 | 1.3 | 1.2 | 30 | 30 |
| 实施例4 | 1.360 | 70 | 70 | 2.4 | 2.3 | 60 | 50 |
| 实施例5 | 1.353 | 71 | 72 | 2.0 | 1.9 | 30 | 30 |
| 实施例6 | 1.343 | 66 | 65 | 1.9 | 2.0 | 60 | 60 |
| 实施例7 | 1.338 | 69 | 70 | 2.2 | 2.3 | 50 | 50 |
| 实施例8 | 1.338 | 68 | 68 | 2.2 | 2.1 | 50 | 50 |
| 实施例9 | 1.362 | 71 | 72 | 2.0 | 2.3 | 30 | 30 |
| 实施例10 | 1.341 | 69 | 70 | 2.1 | 2.1 | 40 | 40 |
| 实施例11 | 1.333 | 61 | 61 | 1.2 | 1.2 | 110 | 100 |
| 实施例12 | 1.320 | 64 | 63 | 1.1 | 1.1 | 90 | 90 |
| 实施例13 | 1.335 | 53 | 53 | 0.8 | 0.7 | 130 | 120 |
| 实施例14 | 1.345 | 73 | 72 | 2.8 | 2.8 | 40 | 40 |
| 实施例15 | 1.357 | 72 | 64 | 2.2 | 1.6 | 30 | 20 |
| 比较例1 | 1.334 | 75 | 74 | 1.6 | 1.5 | 20 | 20 |

[0536] 使用通过将本发明的(A)成分即含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物(A-1)～(A-7)、在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(B)、和光聚合引发剂(C)以特定比例配合而制备的含氟活性能量射线固化性组合物(F-1)～(F-15)制作固化物的实施例1～15显示低的折射率,另外,耐水蒸汽试验后的硬度变化、拉伸强度变化、断裂时伸长率变化小,确认了优异的耐水蒸汽性。

[0537] 另一方面,在比较例1中,没有配合在1分子中含有1个或2个丙烯酰基或α取代丙烯酰基的丙烯酸系化合物(B),通过只配合作为(A)成分的含有氟聚醚基的丙烯酸系化合物和光聚合引发剂(C),从而制备含氟活性能量射线固化性组合物(F-16)。比较例1的组合物的粘度显著高,处理性差。