(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年6月22日(22.06.2023)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2023/112714 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 290/06 (2006.01) *C08G 65/333* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2022/044497

(22) 国際出願日： 2022年12月2日(02.12.2022)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-202528 2021年12月14日(14.12.2021) JP

(71) 出願人: 信越化学工業株式会社(**SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内一丁目４番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 森 聖矢(**MORI Seiya**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 坂野 安則(**SAKANO Yasunori**); 〒3790224 群馬県安中市松井田町人見１番地１０ 信越化学工業株式会社 シリコーン電子材料技術研究所内 Gunma (JP). 越川 英紀(**KOSHIKAWA Hidenori**); 〒3790125 群馬県安中市中野谷４０２－１ 信越化学工業株式会社 研究開発部 横野平分室内 Gunma (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人英明国際特許事務所 (**PATENT ATTORNEY CORPORATION EI-MEI PATENT OFFICE**); 〒1040061 東京都中央区銀座二丁目１６番１２号 銀座大塚ビル２階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) **Title:** FLUORINE-CONTAINING ACTIVE ENERGY RAY-CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT, AND ARTICLE

(54) 発明の名称： 含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物、硬化物、並びに物品

(57) **Abstract:** The present invention provides a fluorine-containing active energy ray-curable composition containing specific amounts of (A) a fluoropolyether group-containing acrylic compound represented by the following formula: V^1-Rf^1-Z-Y$(X)_b$ (Rf^1 is a divalent perfluoropolyether group. Z is a divalent organic group. Y is a (b + 1)-valent organic group. X is an (α-substituted) acrylic group-containing monovalent organic group. V^1 is H, F, or -Z-Y$(X)_b$. b is 1-10.), (B) an acrylic compound having a viscosity of 5,000 mPa·s or less at 23 °C and having an (α-substituted) acrylic group in one molecule thereof, and (C) a photopolymerization initiator, wherein the viscosity at 23 °C is 10-100,000 mPa·s, and the refractive index at a temperature of 25 °C and a wavelength of 589 nm is 1.390 or less. The fluorine-containing active energy ray-curable composition is capable of being cured by means of active energy rays, such as ultraviolet rays or electron beams, is capable of forming a transparent cured product having a low refractive index and excellent water vapor resistance, and is also capable of having excellent handling properties.

(57) 要約：（Ａ）下式のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物、Ｖ^1－Ｒｆ^1－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$（Ｒｆ^{1}は２価のパーフルオロポリエーテル基。Ｚは２価の有機基。Ｙは（ｂ＋１）価の有機基。Ｘは（α置換）アクリル基含有１価の有機基。Ｖ^{1}はＨ、Ｆ又は－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$。ｂは１～１０。）（Ｂ）２３℃の粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下で、１分子中に（α置換）アクリル基を有するアクリル化合物、（Ｃ）光重合開始剤を特定量含有し、２３℃の粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓ、温度２５℃、波長５８９ｎｍにおける屈折率が１．３９０以下である含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物が、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能であり、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能であり、かつハンドリング性に優れた含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物となり得る。

WO 2023/112714 A1

［続葉有］

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明　細　書

発明の名称 ：

含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物、硬化物、並びに物品

技術分野

[0001] 本発明は、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能であり、かつハンドリング性に優れた含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物、該組成物の硬化物、及び該硬化物を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 従来、紫外線などの光照射により硬化可能なフッ素化合物としては、側鎖にパーフルオロアルキル基を有する重合性モノマー、例えば、アクリル酸含フッ素アルキルエステルやメタクリル酸含フッ素アルキルエステルを含む重合体が広く知られている。これらの含フッ素アクリル系化合物は、紫外線照射による優れた硬化特性と高透明性、低屈折率を利用した光学系材料への利用が広く試みられている。例えば、特開平６－１３６０６２号公報（特許文献１）には、側鎖に含フッ素アクリル系化合物の反射防止膜用途への応用が、また特開平５－３２７４９号公報（特許文献２）には、光ファイバーのコーティング材としての用途が示されている。

[0003] 一方、これらの含フッ素アクリル系化合物は、屈折率を更に低下させるなどの目的のためフッ素含有率を増加させると、非フッ素化有機化合物への溶解性が低下し、一般的な光重合開始剤にも溶解しなくなるため透明な硬化物が得られない、又は結晶性が増加し透明性が失われるなどの問題点があり、一定値以下の屈折率を有する透明な硬化物を得ることは困難であった。

[0004] そのような状況の中、本発明者らは含フッ素アクリル系化合物の開発を進めており、例えば、特開２００６－２３３１７２号公報（特許文献３）に示すような紫外線硬化が可能であり、低い屈折率を有する透明な硬化物を形成可能な含フッ素硬化性組成物を提案している。

[0005] これらの組成物は低い屈折率を有する透明な硬化物を形成可能であるもの

の、一方で、該硬化物は水蒸気への暴露により力学特性が顕著に低下してしまうという問題があった。また、これらの組成物にはパーフルオロポリエーテル基により変性された光重合開始剤を別途合成しなければならないという問題もあった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平６－１３６０６２号公報

特許文献2：特開平５－３２７４９号公報

特許文献3：特開２００６－２３３１７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能であり、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能であり、かつハンドリング性に優れた含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物、該組成物の硬化物、及び該硬化物を有する物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記目的を達成するために更なる検討を重ねた結果、

（Ａ）下記一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物　１００質量部、

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

（式中、Rf^1は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Ｚは２価の有機基であり、途中環状構造を含んでいてもよい。Ｙは炭素数１～２０の（ｂ＋１）価の有機基である。Ｘは独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含

有する。V^1は水素原子、フッ素原子、又は－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基である。ｂは１～１０の整数である。）

（Ｂ）２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物（但し、（Ａ）成分を除く）　０．１～３００質量部、及び

（Ｃ）光重合開始剤　０．０１～２０質量部

を必須成分として含有し、２３℃における粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲であり、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．３９０以下である含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物が、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能であり、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能であり、かつハンドリング性に優れた含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物となり得ることを見出し、本発明をなすに至った。

[0009]　従って、本発明は、下記の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物、該組成物の硬化物、及び該硬化物を有する物品を提供する。

［１］

（Ａ）下記一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物　１００質量部、

V^1－Ｒｆ^1－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$　　（１）

（式中、Ｒｆ^{1}は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Ｚは２価の有機基であり、途中環状構造を含んでいてもよい。Ｙは炭素数１～２０の（ｂ＋１）価の有機基である。Ｘは独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。V^1は水素原子、フッ素原子、又は－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基である。ｂは１～１０の整数である。）

（Ｂ）２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、１分子中に

アクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物（但し、（Ａ）成分を除く）　０．１～３００質量部、及び

（Ｃ）光重合開始剤　０．０１～２０質量部

を必須成分として含有し、２３℃における粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲であり、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．３９０以下である含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

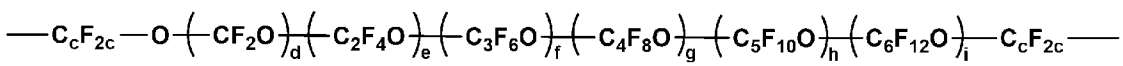
［２］

アクリル基と反応する基を持たない揮発性有機化合物が配合されていないものである［１］に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

［３］

一般式（１）において、Ｒｆ[1]が下記式

[化1]



（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

で表される２価のパーフルオロポリエーテル基である［１］又は［２］に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

［４］

（Ａ）成分が、下記一般式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物である［１］～［３］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

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

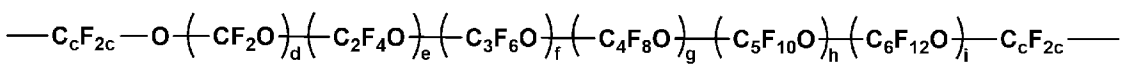
（式中、Ｒｆ[2]は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Ｙ[2]は独立に炭素数１～２０の（ｂ’＋１）価の有機基で

ある。X^2は独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。R^1は水素原子又は炭素数１～８の１価の炭化水素基である。V^2は水素原子、フッ素原子、又は－Ｃ（＝Ｏ）－$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基である。ａは０又は１である。ｂ’は１～１０の整数である。）

［５］

一般式（２）において、Rf^2が下記式

[化2]



（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

で表される２価のパーフルオロポリエーテル基である［４］に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

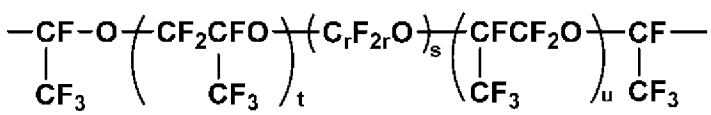
［６］

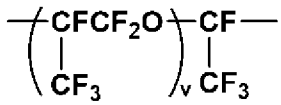
一般式（２）において、Rf^2が下記構造式

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

（式中、ｑは４～２００の整数である。）

[化3]





（式中、ｒは１～６の整数で、$C_rF_{2r}O$は直鎖状であっても分岐状であっても

よく、ｓは０～６の整数、ｔ、ｕはそれぞれ１～２００の整数、ｔ＋ｕは２～２００の整数、ｓ＋ｔ＋ｕは４～２００の整数である。ｖは５～２００の整数である。）

で表される２価のパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものである［４］又は［５］に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

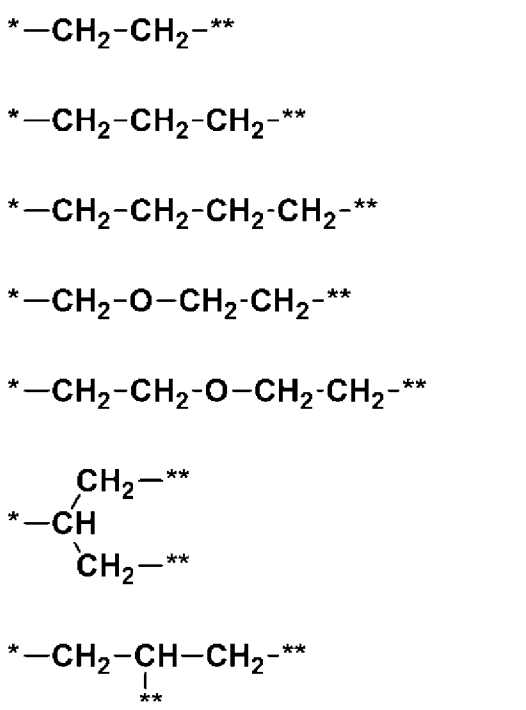
［７］

一般式（２）において、R^1が水素原子であり、ａが１である［４］～［６］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

［８］

一般式（２）において、Y^2が下記のいずれかで表されるものである［４］～［７］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化4]

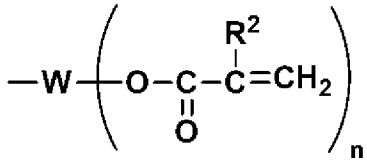


（式中、＊はＮと結合する結合手であり、＊＊はX²と結合する結合手である。）

［９］

一般式（２）において、X²が下記構造式

[化5]



（式中、R²は独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、Wは単結合、又はエーテル結合、エステル結合及びウレタン

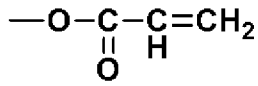
結合から選ばれる１種又は２種以上を含んでいてもよい２価又は３価の炭化水素基であり、ｎは１又は２である。）

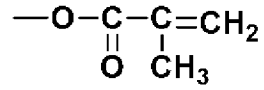
で表されるものである［４］～［８］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

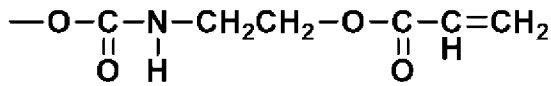
［１０］

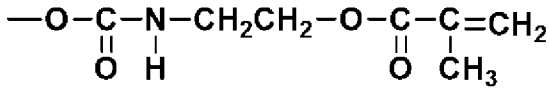
一般式（２）において、X^2が下記のいずれかで表されるものである［４］～［９］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

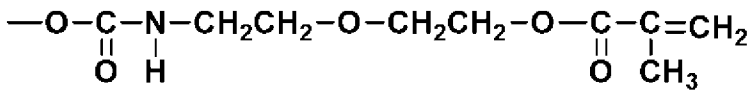
[化6]

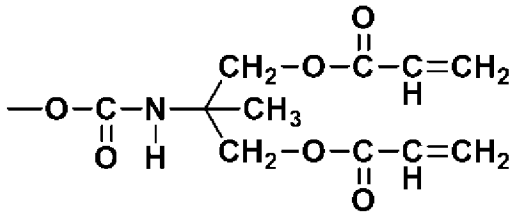








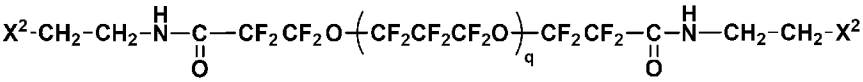


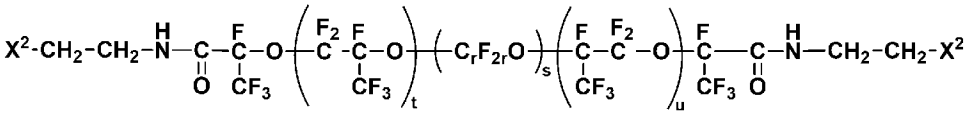


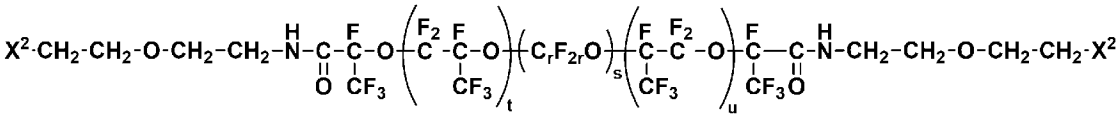
［１１］

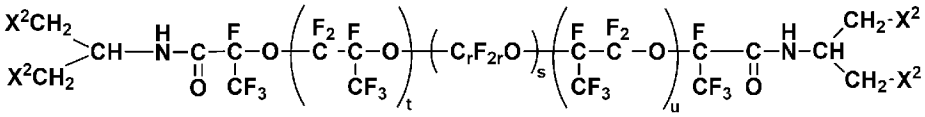
（Ａ）成分が、下記式のいずれかで表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物である［４］～［１０］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化7]









（式中、X^2は上記と同じである。ｑは４～２００の整数、ｒは１～６の整数で、$C_rF_{2r}O$は直鎖状であっても分岐状であってもよく、ｓは０～６の整数、ｔ、ｕはそれぞれ１～２００の整数、ｔ＋ｕは２～２００の整数、ｓ＋ｔ＋ｕは４～２００の整数である。）

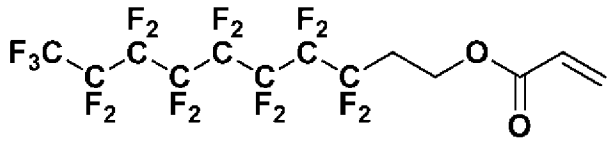
［１２］

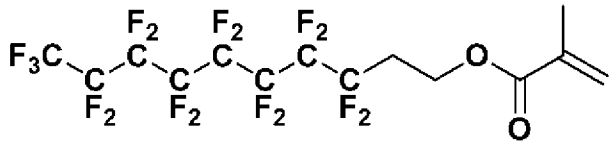
（Ｂ）成分が、フルオロアルキル基を含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものである［１］～［１１］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

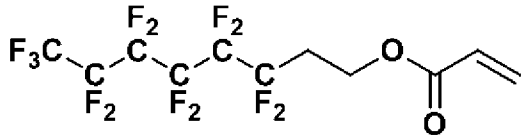
［１３］

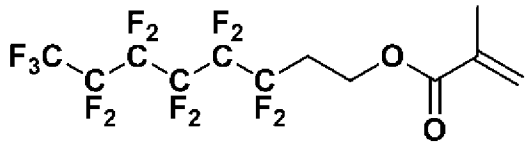
（Ｂ）成分が、下記式のいずれかで表されるアクリル化合物である［１］～［１２］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化8]

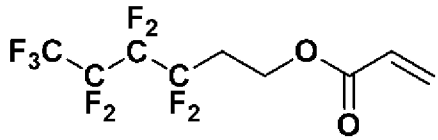


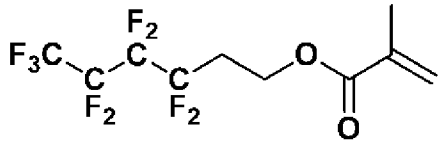


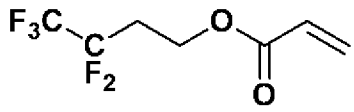


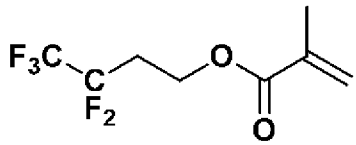


[化9]

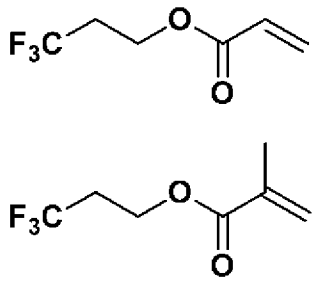




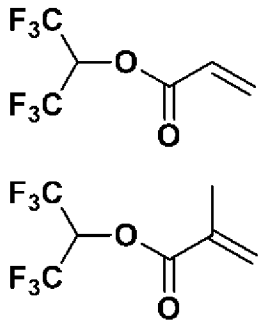




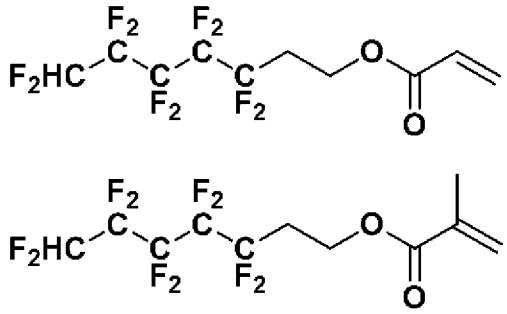
[化10]



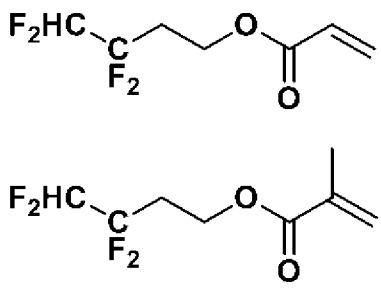
[化11]



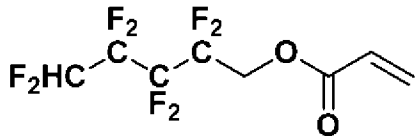
[化12]

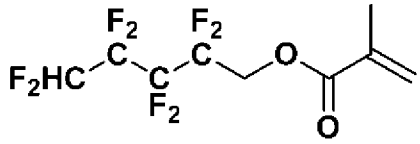


[化13]



[化14]





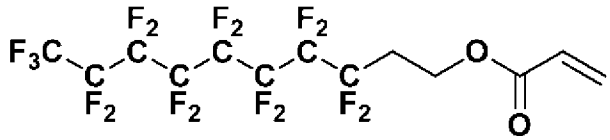
［１４］

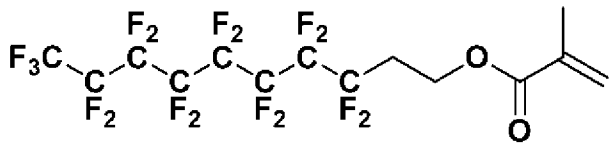
（Ｂ）成分が、炭素数１～８のパーフルオロアルキル基を１個以上含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものである［１］～［１３］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

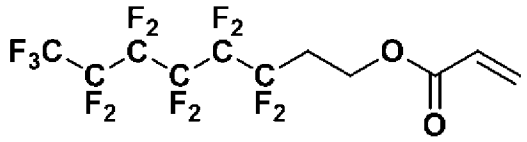
［１５］

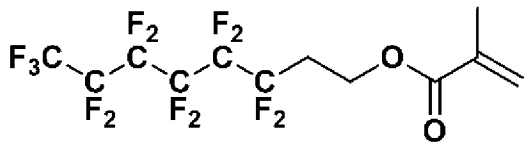
（Ｂ）成分が、下記式のいずれかで表されるアクリル化合物である［１］～［１４］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化15]

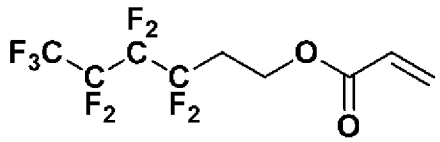


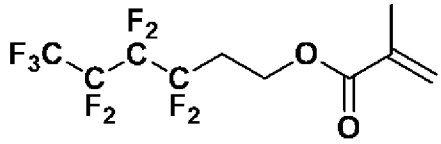


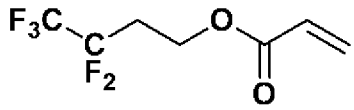


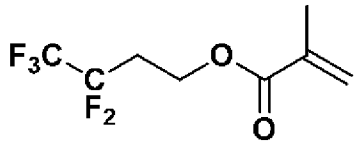


[化16]

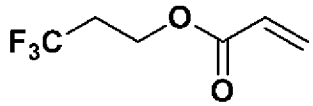


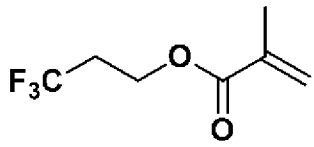






[化17]





［１６］

（Ｃ）成分の光重合開始剤が、構造中にフッ素原子を含有しないものである［１］～［１５］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

［１７］

反射防止剤用又は光ファイバーのコーティング剤用である［１］～［１６］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

［１８］

［１］～［１７］のいずれかに記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

［１９］

温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．４００以下である［１８］に記載の硬化物。

［２０］

９５℃、１００％ＲＨ条件で１２時間加熱した後の硬さの変化値が初期値±１０ポイント以内である［１８］又は［１９］に記載の硬化物。

［２１］

［１８］～［２０］のいずれかに記載の硬化物が、構成の全て又は少なくともその構成の一部であることを特徴とする物品。

［２２］

光学部品である［２１］に記載の物品。

［２３］

レンズ、反射防止膜及び光ファイバーのいずれかである［２１］又は［２２］に記載の物品。

発明の効果

[0010] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能であり、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能であり、かつハンドリング性に優れている。よって、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、反射防止剤、光ファイバーのコーティング剤、レンズなどさまざまな光学部品の材料として有用である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、

（Ａ）下記一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物　１００質量部、

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

（式中、Rf^1は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Ｚは２価の有機基であり、途中環状構造を含んでいても

よい。Ｙは炭素数１～２０の（ｂ＋１）価の有機基である。Ｘは独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。V^1は水素原子、フッ素原子、又は－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基である。ｂは１～１０の整数である。）

（Ｂ）２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物（但し、（Ａ）成分を除く）　０．１～３００質量部、及び

（Ｃ）光重合開始剤　０．０１～２０質量部

を必須成分として含有し、２３℃における粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲であり、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．３９０以下であることを特徴とする。

[0012]　本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、（Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物が、低屈折率性と耐水蒸気性を有する基としてのパーフルオロポリエーテル基と、アクリル基もしくはα置換アクリル基とを有することから、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能であり、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成できるものである。

[0013]　本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物における第一の必須成分である（Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物は、下記一般式（１）で表される。

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

なお、本発明において「アクリル化合物」とは、アクリル基、α置換アクリル基を有する化合物の総称であり、各種重合体の側鎖や末端に任意の方法で２個以上のアクリル基、α置換アクリル基を導入した化合物も含む。また本発明において「（メタ）アクリレート」とは、アクリレートとメタクリレートの一方又は両方を示し、「（メタ）アクリル基」とは、アクリル基とメタクリル基の一方又は両方を示し、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル

酸とメタクリル酸の一方又は両方を示す。

[0014] 上記式（１）において、Ｒｆ[1]は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基であり、Ｒｆ[1]は、炭素数１～６、特に以下の炭素数１～３のパーフルオロオキシアルキレン構造を主な繰り返し単位として有するものが好適である。

－CF_2O－

－CF_2CF_2O－

－$CF(CF_3)CF_2O$－

－$CF_2CF_2CF_2O$－

これらの構造は、いずれか一つの単独重合体、あるいは複数の構造からなるランダム、ブロック重合体でもよい。

[0015] このような構造を有するＲｆ[1]の例としては、例えば、以下の構造を挙げることができる。

[化18]

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

（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

[0016] 上記式において、ｃは単位毎にそれぞれ独立して２～６、好ましくは２～４の整数である。ｃが１である場合は耐水蒸気性が低下してしまうため、ｃは単位毎にそれぞれ独立して２～６の整数であることが好ましい。

また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数、好ましくは、ｄは０～１００の整数、ｅは５～１００の整数、ｆは５～１００の整数、ｇは０～１００の整数、ｈは０～１００の整数、ｉは０～１００の整数であり、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００であり、好ましくは１０～１５０

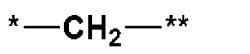
であり、より好ましくは３０～１５０である。

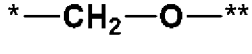
上記式において、各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

[0017] Ｒｆ[1]は、該当する構造部分の数平均分子量が、５００～４０，０００、好ましくは２，０００～２５，０００の範囲に含まれていればよく、その分子量分布（又は重合度分布）については特に限定されるものではない。数平均分子量が５００未満ではフッ素原子含有率の低下により屈折率が高くなってしまい、４０，０００を超えると粘度増加によるハンドリング性の低下と、フッ素原子含有率の増加による重合開始剤との相溶性低下が無視できない度合いになる。なお、本発明において、分子量（又は重合度もしくは繰り返し単位の数）は、フッ素系溶剤を展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析によるポリスチレン換算の数平均分子量（又は数平均重合度）として求めてもよく、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析及び^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析に基づくフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物の末端構造と主鎖構造との特性ピーク強度比率から算出される数平均分子量（又は数平均重合度）でもよい。

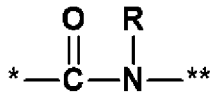
[0018] 上記式（１）において、Ｚは２価の有機基であり、途中環状構造を含んでいてもよい。Ｚとしては、例えば、下記に示す構造が挙げられる。

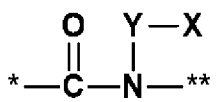
[化19]



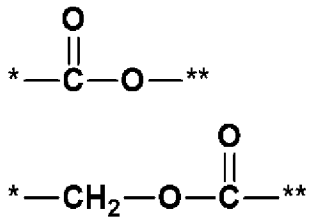


[化20]

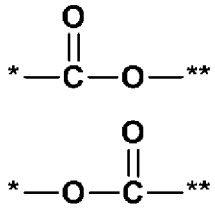




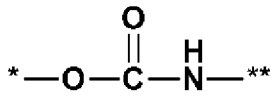
[化21]



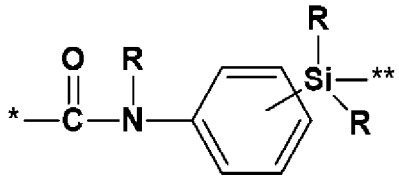
[化22]



[化23]



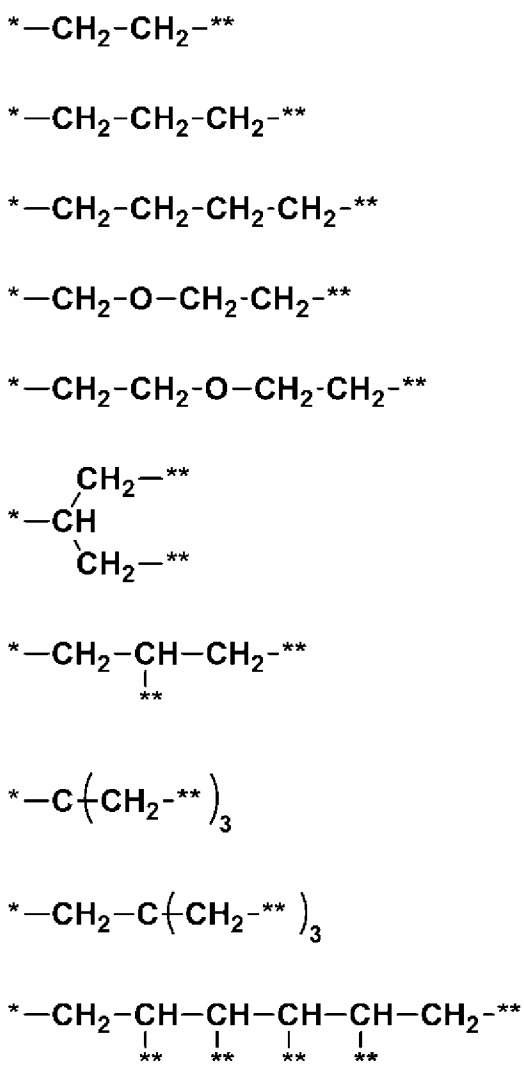
[化24]



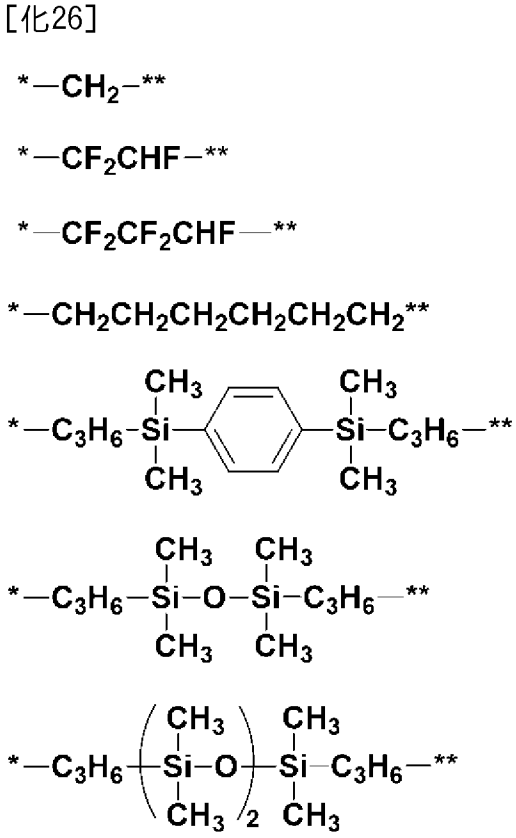
（式中、Ｒは独立に水素原子又は炭素数１～８の１価の炭化水素基である。Ｙ、Ｘは後述するＹ、Ｘと同じである。式中、＊はＲｆ[1]と結合する結合手であり、＊＊はＹと結合する結合手である。）

[0019] 上記式（１）において、Ｙは炭素数１～２０、好ましくは１～８の（ｂ＋１）価の有機基である。Ｙとしては、例えば、以下のものを挙げることができる。

[化25]



[化26]

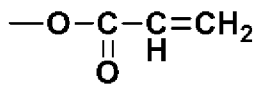


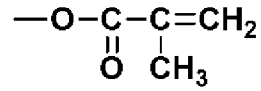
（式中、＊はＺと結合する結合手であり、＊＊はＸと結合する結合手である。）

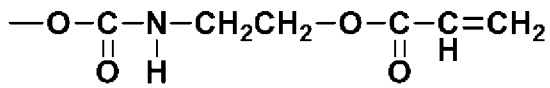
[0020] 上記式（１）において、Ｘは独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。

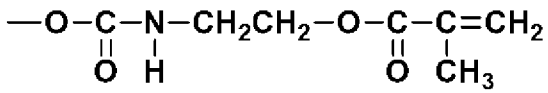
[0021] Ｘとしては、下記式で表される構造が好ましい。

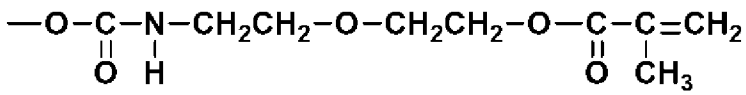
[化27]

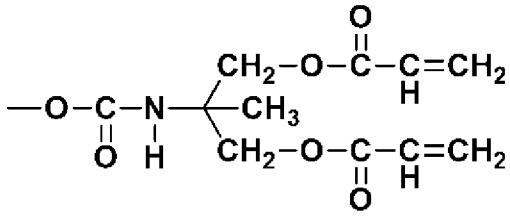




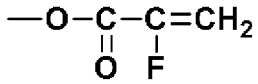


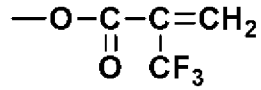




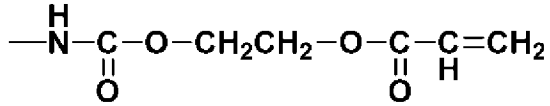


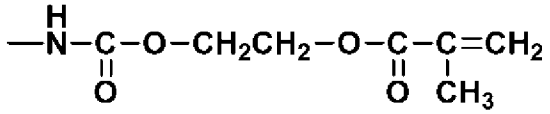
[化28]





[化29]





[0022] 上記式（１）において、V^1は水素原子、フッ素原子、又は－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基であり、好ましくは－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基

である。

V^1が－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基である場合、１分子中に平均して少なくとも２個以上のアクリル基もしくはα置換アクリル基を含有するため、該組成物は網目状のネットワークを形成し、力学特性に優れる硬化物が得られる。なお、V^1が－Ｚ－Ｙ（Ｘ）$_b$で表される１価の基である場合、式（１）中に存在する複数のＺ、Ｙ、Ｘ、ｂはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

[0023] 上記式（１）において、ｂは１～１０の整数であり、好ましくは１又は２である。

[0024] （Ａ）成分の式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物としては、下記一般式（２）で表されるものが好ましい。

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

[0025] （Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物が一般式（２）で表されるものである場合、Rf^2の末端の少なくとも一方はアミド構造と結合している。一般的に、Rf^2の末端部分はフッ素原子の電子吸引性により反応性が高く、加水分解を生じやすい。一方で、本発明の組成物からなる硬化物を水蒸気に暴露した場合は、アミド結合の高い結合エネルギーにより加水分解が生じ難く、結果として耐水蒸気性に特に優れるため好ましい。

[0026] 更に、（Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物がアミド結合を有する場合、アミド構造が水素結合アクセプターとして作用することで、光重合開始剤中の水素原子との相互作用により光重合開始剤との相溶性が向上し、結果として透明な組成物を形成できるため好ましい。

[0027] 上記式（２）において、Rf^2は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基であり、Rf^1は、炭素数１～６、特に以下の炭素数１～３のパーフルオロオキシアルキレン構造を主な繰り返し単位として有するものが好適である。

$-CF_2O-$

－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－

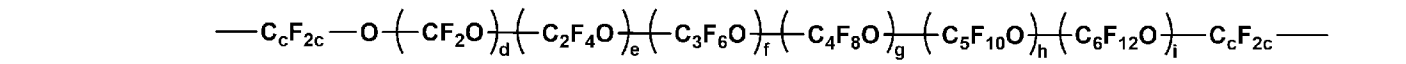
－ＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$Ｏ－

－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－

これらの構造は、いずれか一つの単独重合体、あるいは複数の構造からなるランダム、ブロック重合体でもよい。

[0028] このような構造を有するＲｆ^{2}の例としては、例えば、以下の構造を挙げることができる。

[化30]



（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

[0029] 上記式において、ｃは単位毎にそれぞれ独立して２～６、好ましくは２～４の整数である。ｃが１である場合は耐水蒸気性が低下してしまうため、ｃは単位毎にそれぞれ独立して２～６の整数であることが好ましい。

また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数、好ましくは、ｄは０～１００の整数、ｅは５～１００の整数、ｆは５～１００の整数、ｇは０～１００の整数、ｈは０～１００の整数、ｉは０～１００の整数であり、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００であり、好ましくは１０～１５０であり、より好ましくは３０～１５０である。

上記式において、各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよい。また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。

[0030] Ｒｆ^{2}は、該当する構造部分の数平均分子量が、５００～４０，０００、好ましくは２，０００～２５，０００の範囲に含まれていればよく、その分子量分布（又は重合度分布）については特に限定されるものではない。数平均

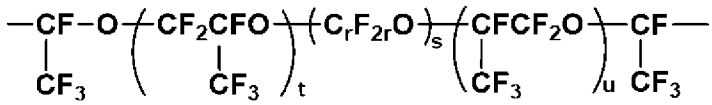
分子量が５００未満ではフッ素原子含有率の低下により屈折率が高くなってしまい、４０，０００を超えると粘度増加によるハンドリング性の低下と、フッ素原子含有率の増加による重合開始剤との相溶性低下が無視できない度合いになる。なお、本発明において、分子量（又は重合度もしくは繰り返し単位の数）は、フッ素系溶剤を展開溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィ（ＧＰＣ）分析によるポリスチレン換算の数平均分子量（又は数平均重合度）として求めてもよく、^{1}Ｈ－ＮＭＲ分析及び^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析に基づくフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物の末端構造と主鎖構造との特性ピーク強度比率から算出される数平均分子量（又は数平均重合度）でもよい。

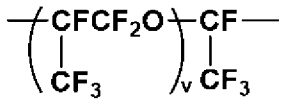
[0031] このような構造を有するＲｆ^{2}の好適な例としては、例えば、以下の構造を挙げることができる。

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

（式中、ｑは４～２００、好ましくは１０～１５０の整数である。）

[化31]



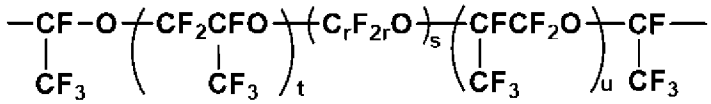


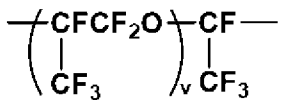
（式中、ｒは１～６の整数、好ましくは２～４の整数であり、$C_rF_{2r}O$は直鎖状であっても分岐状であってもよく、ｓは０～６の整数、好ましくは１～４の整数であり、ｔは１～１００の整数、好ましくは５～８０の整数であり、ｕは１～１００の整数、好ましくは５～８０の整数であり、ｔ＋ｕは２～２００の整数、好ましくは１０～１５０の整数、ｓ＋ｔ＋ｕは４～２００の整数、好ましくは１０～１５０の整数である。ｖは５～２００の整数、好ましくは１０～１５０の整数である。）

[0032] Ｒｆ^{2}の最も好適な例は以下の構造である。一般的に、Ｒｆ^{2}の末端部分はフ

ッ素原子の電子吸引性により反応性が高く、加水分解を生じやすいが、Ｒｆ^{2}が以下の構造である場合、Ｒｆ^{2}の末端部分がC_2F_4基、より好ましくはＣＦ（CF_3）基により遮蔽されているため、加水分解が生じ難く、結果として耐水蒸気性に優れるため特に好ましい。

[化32]



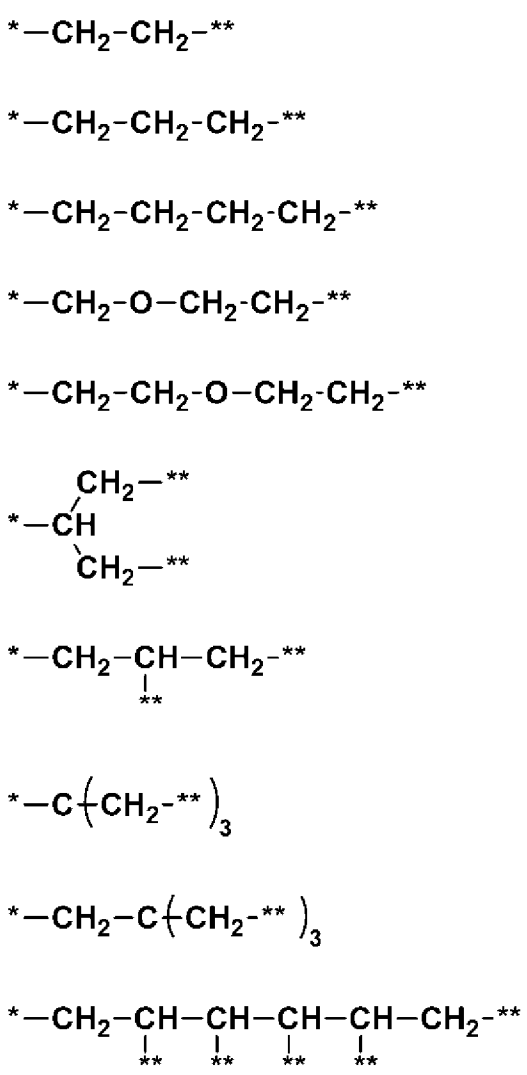


（式中、ｒ、ｓ、ｔ、ｕ、ｖは上記と同じである。）

[0033] 上記式（２）において、Ｒ^{1}は水素原子又は炭素数１～８、好ましくは１～６の１価の炭化水素基である。１価の炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、オクチル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基などが挙げられる。Ｒ^{1}として、好ましくは水素原子、メチル基、エチル基であり、特に好ましくは水素原子である。

[0034] 上記式（２）において、Ｙ^{2}は独立に炭素数１～２０、好ましくは１～８の（ｂ’＋１）価の有機基であり、好ましくはエーテル結合を含んでいてもよい炭素数１～２０、好ましくは１～８の（ｂ’＋１）価の炭化水素基である。Ｙ^{2}の特に好ましい構造としては、以下のものを挙げることができる。

[化33]

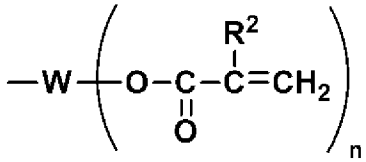


（式中、＊はＮと結合する結合手であり、＊＊はX²と結合する結合手である。）

[0035] 上記式（２）において、X²は独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。

[0036] X²としては、下記式で表される構造が好ましい。

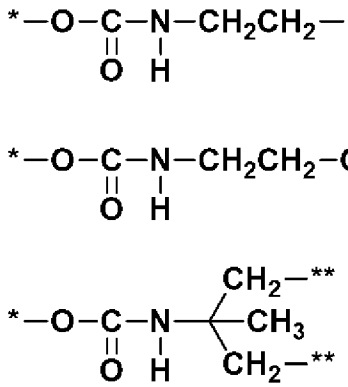
[化34]



（式中、R^2は独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、Wは単結合、又はエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合から選ばれる１種又は２種以上を含んでいてもよい２価又は３価の炭化水素基であり、ｎは１又は２である。）

[0037] 上記式において、Wは単結合、又はエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合から選ばれる１種又は２種以上を含んでいてもよい２価又は３価の炭化水素基であり、２価又は３価の炭化水素基としては、下記式で表される基を例示することができる。

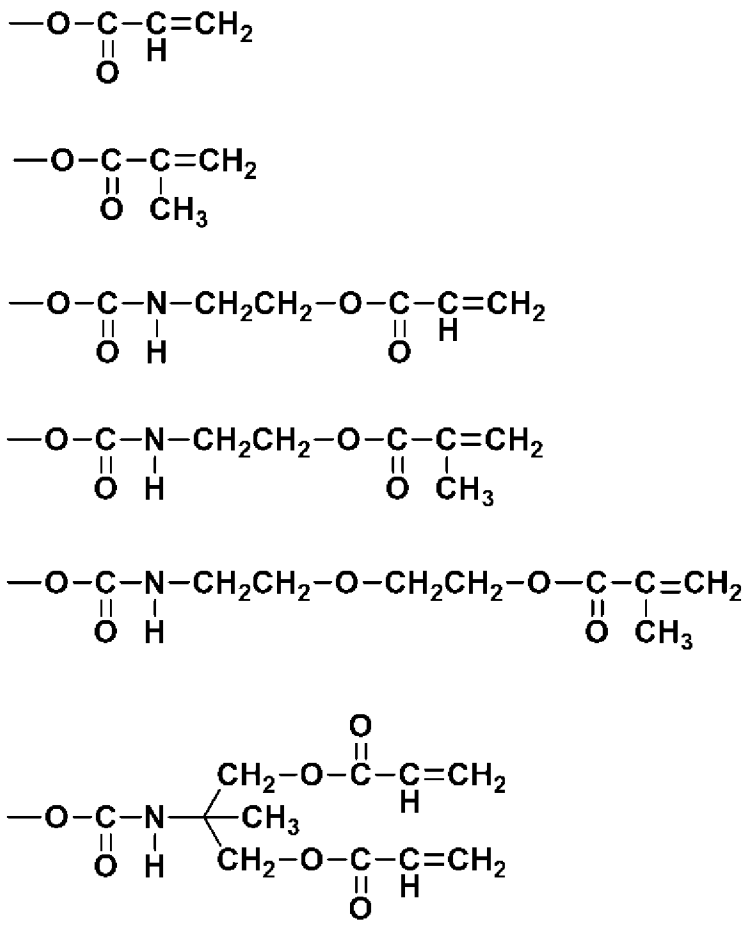
[化35]



（式中、＊は一般式（２）中のY^2と結合する結合手であり、＊＊は酸素原子と結合する結合手である。）

[0038] X^2としては、下記式で表される構造が更に好ましい。

[化36]



[0039] 上記式（２）において、V^2は水素原子、フッ素原子、又は－Ｃ（＝Ｏ）－$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基であり、好ましくは－Ｃ（＝Ｏ）－$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基である。

V^2が－Ｃ（＝Ｏ）－$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基である場合、１分子中に平均して少なくとも２個以上のアクリル基もしくはα置換アクリル基を含有するため、該化合物を用いた組成物は網目状のネットワークを形成し、力学特性に優れる硬化物が得られる。なお、V^2が－Ｃ（＝Ｏ）－$NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基である場合、式（２）中に存在する複数のR^1、Y^2、X^2、ｂ’、ａはそれぞれ同一であっても異なっていてもよい。

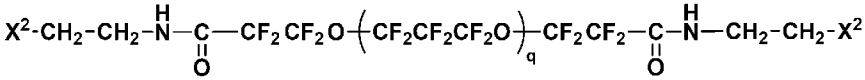
[0040] 上記式（２）において、ａは０又は１であり、好ましくは１である。

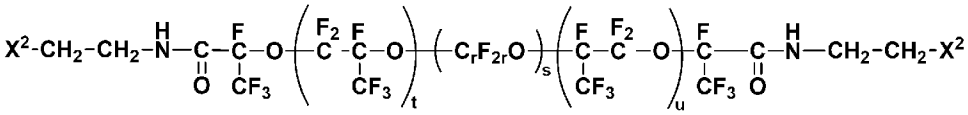
上記式（２）において、ｂ’は１～１０の整数であり、好ましくは１又は

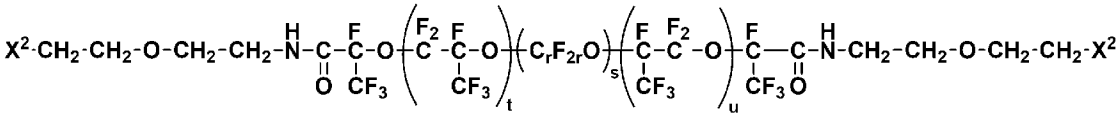
２である。

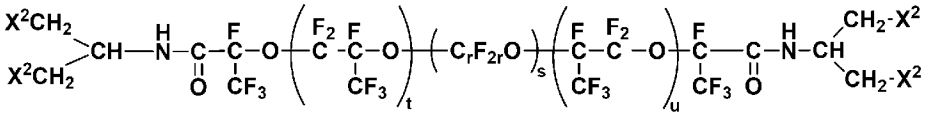
[0041] 上記式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物としては、下記式で表されるものが好ましい。

[化37]





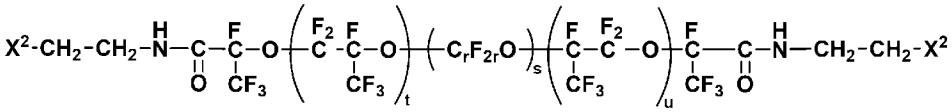


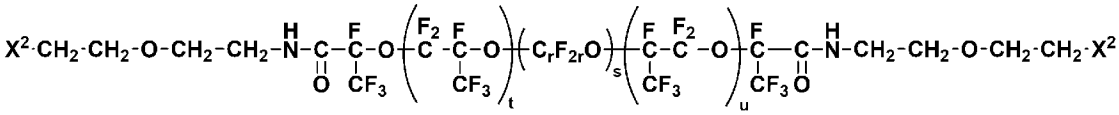


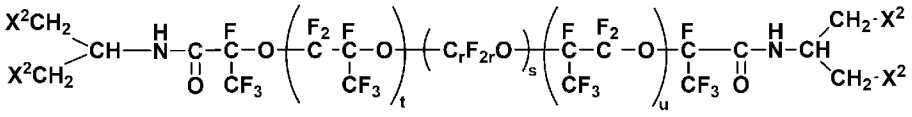
（式中、X^2、ｑ、ｒ、ｓ、ｔ、ｕは上記と同じである。）

[0042] 上記式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物としては、下記式で表されるものが特に好ましい。

[化38]







（式中、X^2、ｒ、ｓ、ｔ、ｕは上記と同じである。）

[0043] 上記（Ａ）成分である一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物、特には式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有

アクリル化合物において、例えば、V^2が－Ｃ（＝Ｏ）－ＮＲ$^1{}_a$［Ｙ^2（Ｘ^2）$_{b'}$］$_{2-a}$で表される１価の基である下記一般式（３）

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

（式中、Ｒｆ^2、Ｒ^1、Ｙ^2、Ｘ^2、ａ、ｂ’は上記と同じである。）

で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物の好適な合成方法としては、例えば、先ず下記一般式（４）

Ｒｆ^2［Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ^3］$_2$　　（４）

（式中、Ｒｆ^{2}は上記と同じであり、Ｘ^{3}はハロゲン原子又は非置換もしくはフッ素置換アルコキシ基である。）

で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物に、下記一般式（５）

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

（式中、Ｒ^1、Ｙ^2、ａ、ｂ’は上記と同じである。）

で表されるアミノアルコール化合物をアミド化反応させることにより、中間体であるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物を得る。

[0044] ここで、上記式（４）中のＸ^{3}はハロゲン原子、又は好ましくは炭素数１～１０、より好ましくは炭素数１～６の非置換もしくはフッ素置換アルコキシ基であり、具体的には、フッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基、イソブトキシ基、ｔｅｒｔ－ブトキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基等のアルコキシ基、これらの基の水素原子の一部又は全部がフッ素原子で置換された、トリフルオロメトキシ基、２，２，２－トリフルオロエトキシ基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロポキシ基等のフッ素置換アルコキシ基が挙げられる。

[0045] 上記式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物として、具体的には、下記に示すものが挙げられる。

Ｒｆ^2［Ｃ（＝Ｏ）－ＣＩ］$_2$

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

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

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

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

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

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

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

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

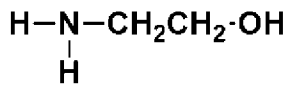
$Rf^2[C(=O)-O-C_2F_5]_2$

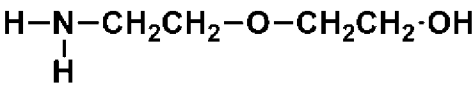
$Rf^2[C(=O)-O-CH(CF_3)_2]_2$

（式中、Rf^2は上記と同じである。）

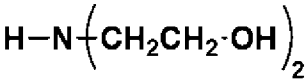
[0046] また、上記式（５）で表されるアミノアルコール化合物としては、下記に示すものが例示できる。

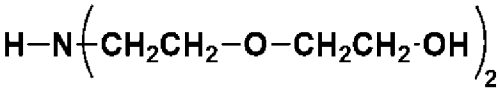
[化39]



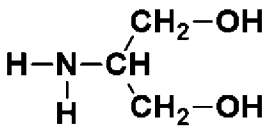


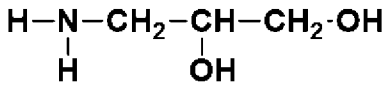
[化40]



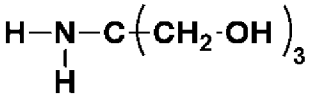


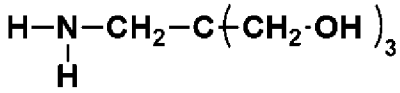
[化41]

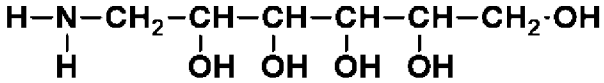




[化42]







[0047] 式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物と、式（５）で表されるアミノアルコール化合物との反応割合は、式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物の酸ハライド又はエステル基の総モル数に対して、式（５）で表されるアミノアルコール化合物を１～１２倍モル、特に１．２～６倍モル使用して反応させることが望ましい。式（５）で表されるアミノアルコール化合物がこれより少なすぎると、目的のフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物を得ることが困難となる場合がある。

[0048] このアミド化反応は、上記式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物と、式（５）で表されるアミノアルコール化合物を混合し、反応温度０～１００℃、好ましくは０～８０℃で、１分～４８時間、特に１０分～１２時間反応を行うことが望ましい。反応温度が低すぎると反応が十分に進行しないまま反応が停止してしまう場合があり、高すぎると望まぬ副反応や原料の分解などが起こる場合

がある。

[0049] 上記のアミド化反応は、溶剤が存在しなくても実施可能であるが、必要に応じて溶剤で希釈してもよい。このとき希釈溶剤は、広く一般に用いられている有機溶剤を利用することができるが、沸点が目的とする反応温度以上でかつ反応を阻害しないものが好ましい。このような溶剤としては、例えば、ｍ－キシレンヘキサフロライド、ベンゾトリフロライド等のフッ素変性芳香族炭化水素系溶剤、メチルパーフルオロブチルエーテル等のフッ素変性エーテル系溶剤等の部分フッ素変性された溶剤が望ましく、特にｍ－キシレンヘキサフロライドが好ましい。

溶剤を使用する場合、その使用量は、式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物１００質量部に対して、好ましくは５～２，０００質量部であり、より好ましくは５０～５００質量部である。これより少なければ溶剤による希釈の効果が薄くなり、多ければ希釈度が高くなりすぎて反応速度の低下を招く場合がある。

[0050] 反応終了後、未反応の式（５）で表されるアミノアルコール化合物や希釈溶剤を減圧留去、抽出、吸着等の公知の方法で除去することが好ましい。

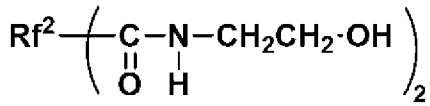
[0051] このように一般式（４）で表される分子鎖末端に酸ハライド又はエステルを有するフルオロポリエーテル基含有化合物と、一般式（５）で表されるアミノアルコール化合物をアミド化反応させることで、下記一般式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物を得ることができる。

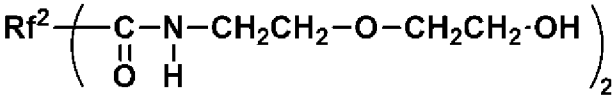
$$Rf^{2}[C(=O)-NR^{1}{}_{a}[Y^{2}[OH]_{b'}]_{2-a}]_{2} \qquad (6)$$

（式中、Rf^{2}、R^{1}、Y^{2}、ａ、ｂ’は上記と同じである。）

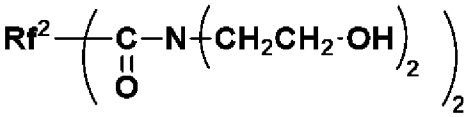
[0052] このような式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物としては、下記に示すものが例示できる。

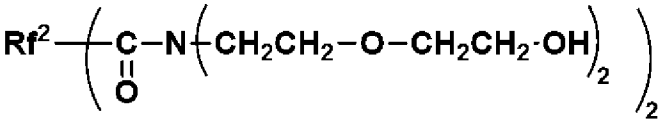
[化43]



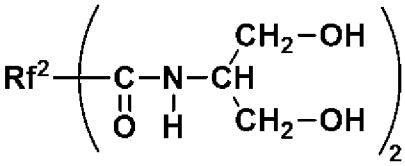


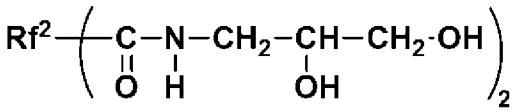
[化44]



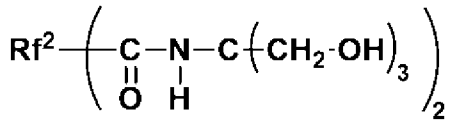


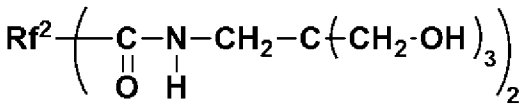
[化45]

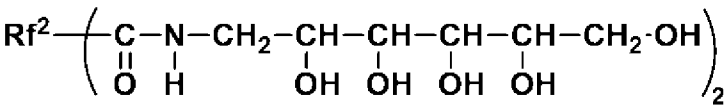




[化46]







（式中、Ｒｆ[2]は上記と同じである。）

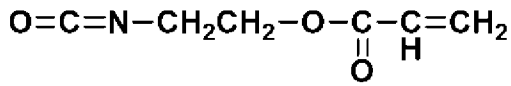
[0053] 次いで、上記で得られた式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有

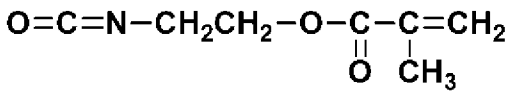
アルコール化合物に（メタ）アクリル基を導入することにより、目的とする式（３）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物を得ることができる。

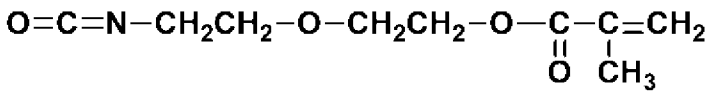
[0054] 式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物に（メタ）アクリル基を導入する方法としては、式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物を（メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物と反応させる方法が挙げられる。

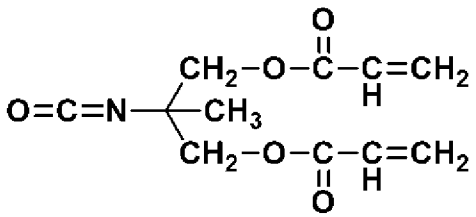
[0055] （メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物としては、下記に示すものが挙げられる。

[化47]









[0056] （メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物は、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物の水酸基量の合計に対して等モル以上を仕込み反応させ、水酸基をすべて反応させてもよいが、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物１モルに対して平均して１モル以上の（メタ）アクリル基を導入させればよく、水酸基を過剰とさせることで、未反応の（メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物を残存させないようにしてもよい。具体的には、反応系中のフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物量をｘモル、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物の水酸基量の合

計をｙモルとした場合、（メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物はｘモル以上２ｙモル以下であることが望ましく、特に好ましくはｘモル以上でかつ０．６ｙモル以上１．４ｙモル以下である。少なすぎる場合、（メタ）アクリル基が全く導入されないフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物が残存する可能性が高くなり、多すぎる場合、未反応の（メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物の除去が困難となる。

[0057] また、反応の際には、必要に応じて適当な溶剤で希釈して反応を行ってもよい。このような溶剤としては、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物の水酸基、（メタ）アクリル基を含有するイソシアネート化合物のイソシアネート基と反応しない溶剤であれば特に制限なく用いることができ、具体的には、トルエン、キシレン、イソオクタンなどの炭化水素系溶剤、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ｍ－キシレンヘキサフロライド［別名：ヘキサフルオロメタキシレン］、ベンゾトリフロライド等のフッ素変性芳香族炭化水素系溶剤、メチルパーフルオロブチルエーテル等のフッ素変性エーテル系溶剤などが挙げられる。この溶剤は、反応後に減圧留去等の公知の手法で除去すればよい。

溶剤の使用量は特に限定されないが、反応成分の全合計質量に対して１０倍以下が好ましい。溶剤の使用量が多すぎると、反応速度が大幅に低下する場合がある。

[0058] また、反応の際には、必要に応じて重合禁止剤を添加してもよい。重合禁止剤としては特に制限はないが、通常、アクリル化合物の重合禁止剤として用いられるものを用いることができる。具体的には、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、４－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、ジブチルヒドロキシトルエン等を挙げることができる。

重合禁止剤の使用量は反応条件、反応後の精製条件、最終的な使用条件から決定すればよく、特に制限はされないが、通常、反応成分の全合計質量に

対して０．０１～５，０００ｐｐｍ、特に好ましくは０．１～５００ｐｐｍである。

[0059] また、反応の際には、反応の速度を増加するために適切な触媒を加えてもよい。触媒としては、例えば、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクトエート、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジオクテート、ジオクタン酸第１錫などのアルキル錫エステル化合物、テトライソプロポキシチタン、テトラｎ－ブトキシチタン、テトラキス（２－エチルヘキソキシ）チタン［別名：オルトチタン酸テトラキス（２－エチルヘキシル）］、ジプロポキシビス（アセチルアセトナ）チタン、チタニウムイソプロポキシオクチレングリコール等のチタン酸エステル又はチタンキレート化合物、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムトリブトキシモノアセチルアセトネート、ジルコニウムモノブトキシアセチルアセトネートビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムジブトキシビス（エチルアセトアセテート）、ジルコニウムテトラアセチルアセトネート、ジルコニウムキレート、カルボン酸ビスマス化合物等が例示される。これらはその１種に限定されず、２種もしくはそれ以上の混合物として使用できるが、特に毒性と反応性の面からチタン化合物やビスマス化合物の使用が好ましい。

これらの触媒を反応成分の全合計質量に対して、０．０１～２質量％、好ましくは０．０５～１質量％加えることにより、反応速度を増加させることができる。

[0060] 上記反応は０～１２０℃、好ましくは１０～１００℃の温度で、１分～５００時間、好ましくは１０分～４８時間行う。反応温度が低すぎると反応速度が遅くなりすぎる場合があり、反応温度が高すぎると副反応として（メタ）アクリル基の重合が起きてしまう可能性がある。

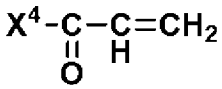
[0061] 反応終了後、未反応のイソシアネート化合物及び溶剤等を留去、吸着、濾過、洗浄等の方法で除去することで、上記式（３）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物を得ることができる。

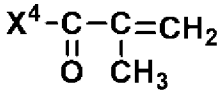
[0062] また、反応停止の際に、メタノール、エタノール等のアルコール化合物を系内に添加し、未反応のイソシアネート化合物とウレタン結合を形成させてもよい。生成したウレタン（メタ）アクリレート類は、未反応のイソシアネート化合物と同様の方法で除去できるが、残存させたまま使用することもできる。

[0063] また、式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物に（メタ）アクリル基を導入する別の方法としては、式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物を（メタ）アクリル酸ハライドと反応させてエステルを形成する方法が挙げられる。

[0064] （メタ）アクリル酸ハライドとしては、下記に示すものが挙げられる。

[化48]





（式中、X^4はフッ素、塩素、臭素等のハロゲン原子である。）

特にアクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリドが好ましい。

[0065] （メタ）アクリル酸ハライドは、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物の水酸基量の合計に対して等モル以上を仕込み反応させ、水酸基をすべて反応させることが望ましい。具体的には、反応系中のフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物中の水酸基量に対して、（メタ）アクリル酸ハライドを１～６倍モル、特に１．２～４倍モル使用して反応させることが望ましい。少なすぎる場合、（メタ）アクリル基が導入されないフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物が残存する可能性が高くなる。

[0066] フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物に（メタ）アクリル酸ハライドを反応させるエステル生成反応には、受酸剤を用いることが好ましく、上記式（６）で表されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物、（メタ）アクリル酸ハライド、及び受酸剤を混合攪拌する。受酸剤はトリエチ

ルアミン、ピリジン、尿素などが使用できる。

受酸剤の使用量は、（メタ）アクリル酸ハライドのモル数に対して０．９～３倍程度が望ましい。少なすぎるとトラップされない酸が多く残存することになり、多すぎると余剰となる受酸剤の除去が困難になる。

[0067] また、反応の際には、必要に応じて適当な溶剤で希釈して反応を行ってもよい。このような溶剤としては、フルオロポリエーテル基含有アルコール化合物の水酸基、（メタ）アクリル酸ハライドのハロゲン原子と反応しない溶剤であれば特に制限なく用いることができ、具体的には、トルエン、キシレン、イソオクタンなどの炭化水素系溶剤、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ）、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル等のエーテル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤、ｍ－キシレンヘキサフロライド［別名：ヘキサフルオロメタキシレン］、ベンゾトリフロライド等のフッ素変性芳香族炭化水素系溶剤、メチルパーフルオロブチルエーテル等のフッ素変性エーテル系溶剤などが挙げられる。この溶剤は、反応後に減圧留去等の公知の手法で除去すればよい。

溶剤の使用量は特に限定されないが、反応成分の全合計質量に対して１０倍以下が好ましい。溶剤の使用量が多すぎると、反応速度が大幅に低下する場合がある。

[0068] 上記反応は０～１２０℃、好ましくは１０～１００℃の温度で、１分～５００時間、好ましくは１０分～４８時間行う。反応温度が低すぎると反応速度が遅くなりすぎる場合があり、反応温度が高すぎると副反応として（メタ）アクリル基の重合が起きてしまう可能性がある。

[0069] 反応終了後、未反応の（メタ）アクリル酸ハライド及び溶剤等を留去、吸着、濾過、洗浄等の方法で除去することで、上記式（３）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物を得ることができる。

[0070] このようにして得られたフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物は、揮発性有機化合物（揮発性有機溶剤）を含有していないものとなる。なお、

（Ａ）フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物は、１種単独でも２種以上を併用してもよい。

[0071] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物における第二の必須成分は、（Ｂ）２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物であり、（Ａ）成分を除くものである。（Ｂ）成分のアクリル化合物は、アクリル構造以外の酸素原子、窒素原子を含んでいてもよく、具体的には、エーテル結合、ウレタン結合、イソシアネート基、水酸基を含んでいてもよい。

[0072] （Ｂ）成分は、（Ａ）成分との溶解性から、２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、好ましくは０．４～２，０００ｍＰａ・ｓである。２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓを超えると（Ａ）成分と混合し難くなり、かつハンドリング性に劣る。本発明において、粘度は回転粘度計（例えば、ＢＬ型，ＧＨ型、ＢＳ型、コーンプレート型、レオメータ等）によって測定することができる（以下、同じ）。

[0073] このような（Ｂ）成分のうち、分子中に１個の（メタ）アクリル基を有する化合物の好ましい例として、具体的には、下記一般式（７）で表されるものが示される。

$$CH_2=C(R^5)C(=O)OR^4 \qquad (7)$$

（式中、R^4はウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基又は水酸基を含んでいてもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。R^5は水素原子、メチル基、フッ素原子又は炭素数１～６のフルオロアルキル基である。）

[0074] 上記式（７）において、R^4はウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基又は水酸基を含んでいてもよい炭素数１～２０の１価の炭化水素基であり、炭素数１～２０、好ましくは１～１０のアルキル基、炭素数６～２０、好ましくは６～１０のアリール基又は炭素数７～２０、好ましくは７～１０のアラルキル基であることが好ましく、これらは分岐していても環状をなし

ていてもよく、脂肪族不飽和（二重）結合、ウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基、水酸基を含んでいてもよい。R^4として、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、イソブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、２－エチル－ヘキシル基、イソデシル基、トリデシル基、イソステアリル基、フェニル基、ベンジル基、イソボルニル基、ジシクロペンタニル基、ジシクロペンテニル基、フルフリル基、テトラヒドロフルリル基、テトラヒドロピラニル基、２－（２－エトキシエトキシ）エチル基、$-CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH(CH_3)-OH$、$-CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-OH$、４－ヒドロキシシクロヘキシル基、$-CH_2CH_2-NCO$等を挙げることができる。

また、R^4は炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0075] また、上記式（７）において、R^5は水素原子、メチル基、フッ素原子、又はトリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ノナフルオロブチル基等の炭素数１～６のフルオロアルキル基であり、特に水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

[0076] このような式（７）で表される化合物として、具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ｎ－ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ｎ－オクチル（メタ）アクリレート、２－エチル－ヘキシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、２－（２－エトキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、３－ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、４－ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、５－ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、６－ヒドロキシヘキシル（メタ）アク

リレート、４－ヒドロキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール－（メタ）アクリル酸－安息香酸エステル等が挙げられる。

[0077] また、式（７）において、R^4が炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子に置換されている化合物として、具体的には、エチル２－フルオロ（メタ）アクリレート、フェニル２－フルオロ（メタ）アクリレート、３－フルオロプロピル（メタ）アクリレート、２，２－ジフルオロエチル（メタ）アクリレート、メチル３，３－ジフルオロ（メタ）アクリレート、２－フルオロエチル（メタ）アクリレート、メチル２－フルオロ（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロノニル（メタ）アクリレート、メチル２，３，３－トリフルオロ（メタ）アクリレート、ペンタフルオロベンジル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロフェニル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル２－フルオロ（メタ）アクリレート、メチル２－フルオロ（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、メチル３－（４－フルオロフェニル）（メタ）アクリレート、３－（トリフルオロメチル）ベンジル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－パーフルオロオクチル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ヘプタフルオロイソプロピル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロブチル）エチル（メタ）アクリレート、２－（パーフルオロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、２，２，２－トリフルオロエチル－２－フルオロ（メタ）アクリレート、メチル３－（２，４－ジフルオロフェニル）（メタ）アクリレート、エチル（２Ｅ）－３－（４－フルオロフェニル）（メタ）アクリレート、２，２，２－トリクロロエチル－２－フルオロ（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ－ペンタフルオロブチル－２－フルオロ（メタ）アクリレート、メチル２－（トリフルオロメチル）（メタ）アクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、ｔｅｒｔ－ブチル２

－（トリフルオロメチル）（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、（Ｅ）－メチル３－（２，５－ジフルオロフェニル）（メタ）アクリレート、（Ｅ）－メチル３－（３，５－ジフルオロフェニル）（メタ）アクリレート、１Ｈ，１Ｈ，７Ｈ－ドデカフルオロフェニル（メタ）アクリレート、２，２，３，４，４，４－ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。また市販品として、例えば、製品名「ＣＨＥＭＩＮＯＸ　ＦＡＡＣ－４」、「ＣＨＥＭＩＮＯＸ　ＦＡＡＣ－６」「ＣＨＥＭＩＮＯＸ　ＦＡＭＡＣ－４」、「ＣＨＥＭＩＮＯＸ　ＦＡＭＡＣ－６」、（以上、ユニマテック社製）、「ビスコート３Ｆ」、「ビスコート４Ｆ」、「ビスコート８Ｆ」、「ビスコート８ＦＭ」、「ビスコート１３Ｆ」（以上、大阪有機化学工業社製）等が挙げられる。

[0078] また、式（７）に該当しない化合物、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、テトラメチレンオキシド、ラクトン等の繰り返し単位構造を有し、各種アルコキシ末端を有するアクリレート化合物のような、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ノニルフェノールＥＯ付加物アクリレート等の名称で市販されている（メタ）アクリル化合物であっても、２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であれば使用することができる。

[0079] 更に、（Ｂ）成分のうち分子中に２個の（メタ）アクリル基を有する化合物の好ましい例として、具体的には、下記一般式（８）で表されるものが示される。

$$CH_2=C(R^7)C(=O)O-R^6-O(O=)C(R^7)C=CH_2 \quad (8)$$

（式中、R^6はウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基又は水酸基を含んでいてもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基であり、炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。R^7はそれぞれ独立に水素原子、メチル基、フッ素原子又は炭素数１～６のフルオロアルキ

ル基である。）

[0080] 上記式（８）において、R^6はウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基又は水酸基を含んでいてもよい炭素数１～２０の２価の炭化水素基であり、炭素数１～２０、好ましくは１～１０のアルキレン基、炭素数６～２０、好ましくは６～１０のアリーレン基又は炭素数７～２０、好ましくは７～１０のアラルキレン基であることが好ましく、これらは分岐していても環状をなしていてもよく、脂肪族不飽和（二重）結合、ウレタン結合、エーテル結合、イソシアネート基、水酸基を含んでいてもよい。R^6として、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基（トリメチレン基、メチルエチレン基）、ブチレン基（テトラメチレン基、メチルプロピレン基）、ヘキシレン基（ヘキサメチレン基）、シクロヘキシレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、$-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-$、$-C_3H_6-O-C_3H_6-$、フェニレン基、ジシクロペンタニレン基、ジシクロペンテニレン基、フルフリレン基、テトラヒドロフルリレン基、テトラヒドロピラニレン基等を挙げることができる。

また、R^6は炭素原子に結合した水素原子の一部がフッ素原子に置換されていてもよい。

[0081] また、R^7はそれぞれ独立に、水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、又はノナフルオロブチル基等の炭素数１～６のフルオロアルキル基であり、特に水素原子、メチル基、フッ素原子、トリフルオロメチル基が好ましい。

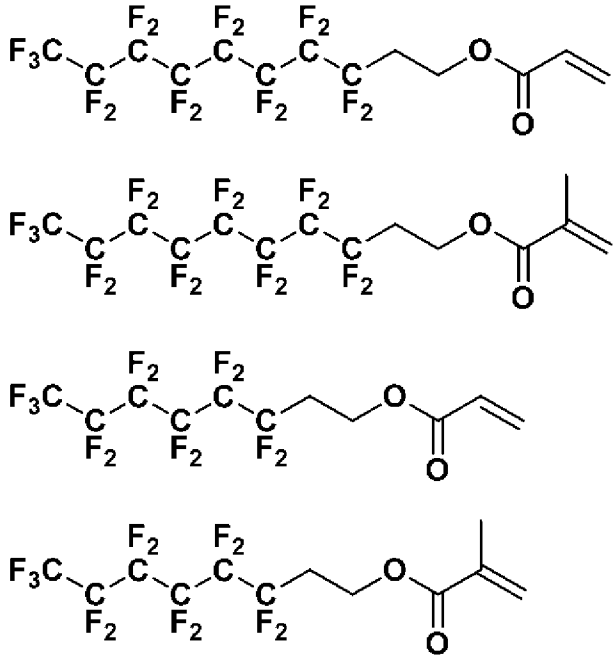
[0082] このような式（８）で表される化合物として、更に具体的には、１，３－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、１，４－ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、１０－デカンジ

オールジ（メタ）アクリレート等を挙げることができる。

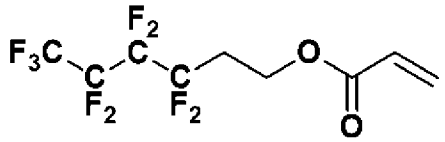
[0083] （Ｂ）成分は、フルオロアルキル基を含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものであるものがより好ましい。（Ｂ）成分がフルオロアルキル基を含有するものである場合、（Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物との相溶性が良好となり、硬化物の透明性が向上する。

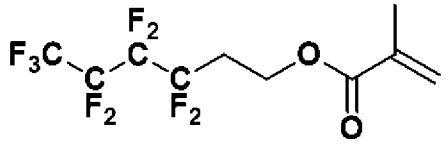
[0084] このような化合物として、具体的には下記式で表されるものが挙げられる。

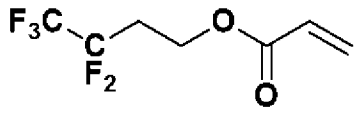
[化49]

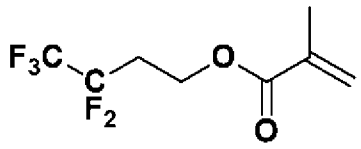


[化50]

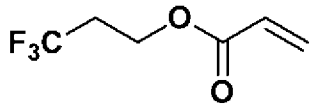


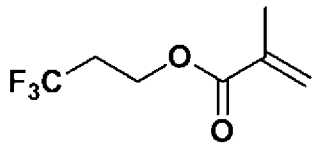




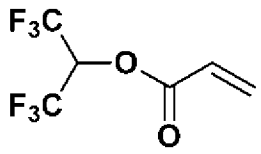


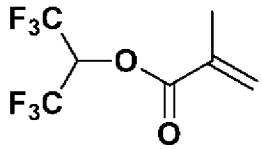
[化51]



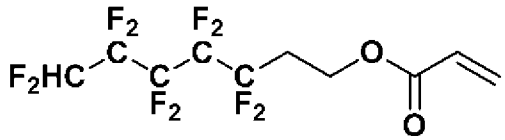


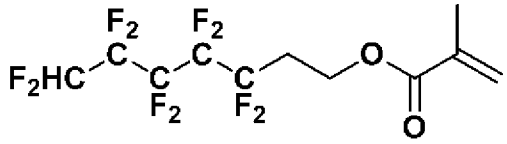
[化52]



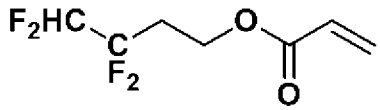


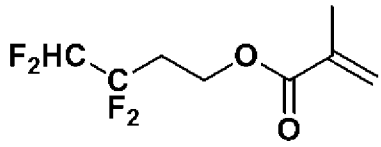
[化53]



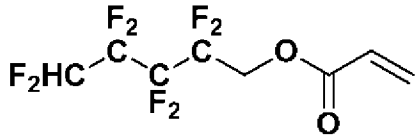


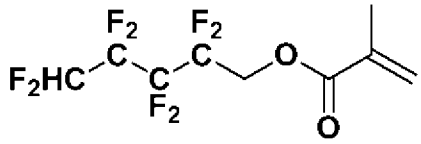
[化54]





[化55]

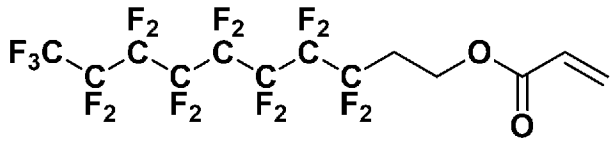


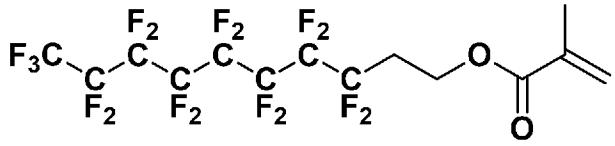


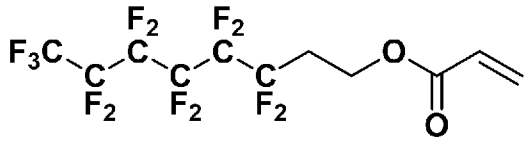
[0085] 更には、（Ｂ）成分は、炭素数１～８のパーフルオロアルキル基を１個以上含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものが特に好ましい。

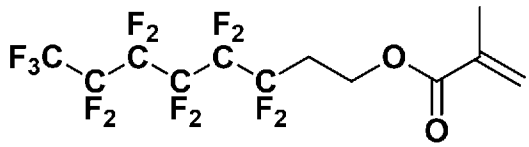
[0086] このような化合物として、具体的には下記式で表されるものが挙げられる。

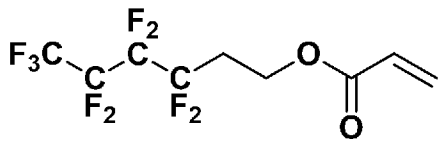
[化56]

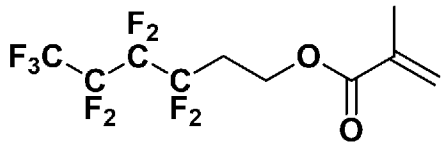


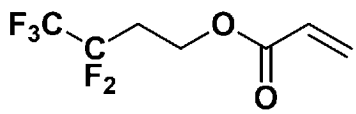


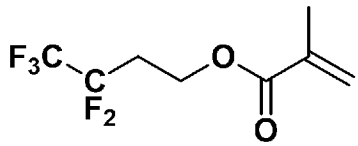


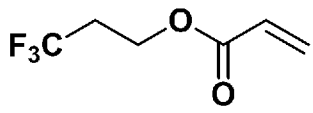


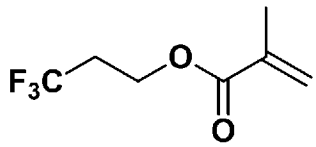












[0087] （Ｂ）成分は単一でもあるいは上記定義に当てはまる複数の化合物の混合

物でもよく、混合物の場合は（Ｂ）成分に該当する化合物の含有量の合計を（Ｂ）成分の含有量として計算すればよい。（Ｂ）成分に該当する化合物は、必要に応じて公知の方法で合成可能であるが、試薬メーカー等から各種のものが市販されており、これをそのまま使用することもできる。

[0088] （Ｂ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．１～３００質量部であり、好ましくは１～１００質量部である。０．１質量部未満では含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の粘度を優れたハンドリング性を示す範囲に調整することが困難となり、３００質量部を超えると、含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の低屈折率性の発現が困難となる。

[0089] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物における第三の必須成分は、（Ｃ）光重合開始剤である。

（Ｃ）成分の光重合開始剤は、活性エネルギー線照射によりアクリル化合物を硬化させることができるものであれば特に限定されないが、例えば、アセトフェノン、ベンゾフェノン、２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン、２，２－ジメトキシ－１，２－ジフェニルエタン－１－オン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）ブタノン－１－オン、２－（ジメチルアミノ）－２－［（４－メチルフェニル）メチル］－１－［４－（４－モルホリニル）フェニル］－１－ブタノン、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド、ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、１，２－オクタンジオン－１－［４－（フェニルチオ）－２－（ｏ－ベンゾイルオキシム）］、エタノン－１－［９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル］－１－（Ｏ－アセチルオキシム）、２－ヒドロキシ－１－｛４－［４－（２－ヒドロキシ－２

－メチルプロピオニル）ベンジル］フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン等が挙げられ、１種単独でも２種以上を併用してもよい。これらの中でも、光硬化性に優れるという観点から、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキサイド系光重合開始剤が好ましい。

[0090] また、（Ｃ）成分の光重合開始剤は、構造中にフッ素原子を含有しないものであるとより好ましい。構造中にフッ素原子を含有しない光重合開始剤は入手性の点で優れており、様々な市販品の光重合開始剤を利用することで含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の吸収波長や硬化特性を制御できる。

[0091] （Ｃ）成分の含有量は、（Ａ）成分１００質量部に対して０．０１～２０質量部であり、好ましくは０．１～６質量部である。添加量がこれより少ないと硬化性が低下し、これより多くなると硬化後の物性への影響が大きくなる。

[0092] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、アクリル基と反応する基を持たない揮発性有機化合物（特には、分子中に（メタ）アクリル基を含有しない非反応性の揮発性有機化合物（又は揮発性有機溶剤））が配合されていないもの（即ち、無溶剤系の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物）であることが特に好ましい。アクリル基と反応する基を持たない揮発性有機化合物を含まない場合、硬化物の形成前における加熱による溶剤除去が不要となるため、プロセスを少エネルギー化できる。

[0093] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物には、このほかにチオール化合物やマレイミド化合物など、アクリル基以外の活性エネルギー線反応性化合物、重合禁止剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、界面活性剤、着色剤、及び高分子や無機物のフィラー等を配合することもできる。これらはその構造を特に制限されず、公知のものを本発明の目的を損なわない範囲で使用することができる。

[0094] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、従来公知の方法により製造することができる。例えば、（Ａ）成分～（Ｃ）成分、及び必要によりその他の成分の所定量を配合して、ミキサー等の混合手段を使用して、好

ましくは１０℃以上７０℃以下の温度で、好ましくは０．１時間以上５時間以下混合することにより製造することができる。また、遮光環境下で製造することが好ましい。

[0095] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の２３℃における粘度は１０～１００，０００ｍＰａ・ｓであり、好ましくは１０～７０，０００ｍＰａ・ｓであり、更に好ましくは１０～４０，０００ｍＰａ・ｓである。このような粘度を有する場合、ハンドリング性（作業性）が良好な硬化性組成物が得られる。ここでいうハンドリング性（作業性）とは、例えば、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物を取り扱う場合、塗工等の作業に際して粘度の低さに起因する液だれや裏移りといった現象が起こりづらいこと、あるいは、粘度の高さに起因する取り分け性の悪さやレベリング性の悪化といった現象が起こりづらいということである。本発明において、２３℃における粘度を上記範囲とするためには、比較的高粘度である（Ａ）成分の割合と比較的低粘度である（Ｂ）成分の割合を適宜調整することが簡便であり好ましい。

[0096] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率は１．３９０以下であることが好ましく、より好ましくは１．３８０以下であり、更に好ましくは１．３７０以下である。このような屈折率を有する場合、光学部品用途において有用な低屈折率の硬化物を形成できる。なお、屈折率は、例えばアッベ屈折計等の屈折計により測定できる。本発明において、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率を１．３９０以下とするには、（Ａ）成分のフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物が炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基を有する必要がある。

[0097] 以上のようにして得られる本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、活性エネルギー線硬化性基としてアクリル基もしくはα置換アクリル基を有することから、紫外線や電子線等の活性エネルギー線により硬化可能

であり、低屈折率性と耐水蒸気性を有する基としてのパーフルオロポリエーテル基を有することから、低い屈折率及び優れた耐水蒸気性を有する透明な硬化物を形成可能である。

[0098] 更に、本発明では、上述した本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を提供する。この硬化物は、上述した本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物に、電子線、紫外線、可視光等の光を照射することにより得られ、光源は特に限定されないが、例えば、水銀灯、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、ＬＥＤランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。光としては特に紫外線が好ましく、紫外線源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、ＬＥＤランプが好ましい。光照射の照射量は、硬化物の特性の観点から１０～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^2、特に１００～４，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にあることが好ましい。少なすぎると未硬化成分が残存し、多すぎると硬化物が劣化する可能性がある。

[0099] また、酸素による硬化阻害を防止するために、紫外線照射時に照射雰囲気を窒素、二酸化炭素、アルゴン等の酸素分子を含まない不活性ガスで置換したり、硬化物表面を離型性を持つ紫外線透過性のある保護層で覆い、その上から紫外線を照射したり、基材が紫外線透過性を有する場合は硬化物表面を離型性のある保護層で覆った上で基材側の面から紫外線を照射してもよい。また硬化物のレベリングあるいは硬化物中の（メタ）アクリル基の重合を効果的に行うため、紫外線照射前及び照射中に硬化物及び基材を赤外線や熱風乾燥炉等任意の手法で加熱してもよい。

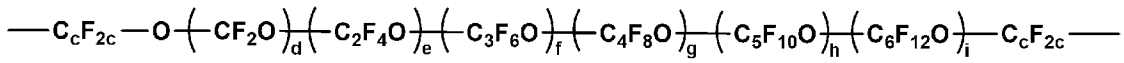
[0100] 上述したように、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物を硬化してなる硬化物は低い屈折率を示し、かつ耐水蒸気性に優れる。

[0101] 該硬化物は、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．４００以下であることが好ましく、より好ましくは１．３９０以下であり、更に好ましくは１．３８０以下である。このような屈折率を有する場合、光学部品用途において特に有用である。本発明において、上記条件における屈折

率を１．４００以下とするには、フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物が炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基を有する必要がある。

[0102] また、該硬化物は、９５℃、１００％ＲＨ条件で１２時間加熱した後の硬さの変化値が初期値±１０ポイント以内であることが好ましく、初期値±７ポイント以内であることがより好ましい。変化値が初期値±１０ポイント以内である場合、耐水蒸気性に優れている。上記硬さの測定方法として、具体的には、ＪＩＳ　Ｋ６２５３に準じて測定することができる。本発明において、上記硬さの変化値を上記範囲内とするには、（Ａ）成分中に含まれる２価のパーフルオロポリエーテル基であるＲｆ[1]又はＲｆ[2]を、下記式で表される構造とすることが好ましい。

[化57]



（式中、ｃ、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉ及びｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉは上記と同じであり、これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

[0103] 更に、本発明では、上述した本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の硬化物を、構成の全て又は少なくともその構成の一部に有する物品を提供する。上述したように、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物を用いれば、物品に対して低屈折率性と耐水蒸気性を付与することができる。

[0104] 本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物は、光学部品に好適に使用することができ、具体的には、反射防止剤、光ファイバーのコーティング剤、レンズなどとして用いることができる。

[0105] ここで、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の塗工方法としては、特に制限はされないが、例えば、ナイフコート、ロールコート、グラ

ビアコート、フローコート、ディップコート、スプレーコート、スピンコート、バーコート、スクリーン印刷等の公知の塗工方法を用いることができる。

[0106] 塗工後、塗膜に活性エネルギー線を照射してこれを硬化させる。ここで、活性エネルギー線としては、電子線、紫外線、可視光等の任意の光を照射することにより硬化でき、光源は特に限定されないが、例えば、水銀灯、ブラックライトランプ、メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、ハロゲンランプ、キセノンランプ、ＬＥＤランプ、蛍光灯、太陽光、電子線照射装置等が挙げられる。光としては特に紫外線が好ましく、紫外線源としては、水銀灯、メタルハライドランプ、ＬＥＤランプが好ましい。光照射の照射量は、硬化物の特性の観点から１０～１０，０００ｍＪ／ｃｍ^2、特に１００～４，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の範囲にあることが好ましい。少なすぎると未硬化成分が残存し、多すぎると硬化物が劣化する可能性がある。

[0107] また、酸素による硬化阻害を防止するために、紫外線照射時に照射雰囲気を窒素、二酸化炭素、アルゴン等の酸素分子を含まない不活性ガスで置換したり、硬化物表面を離型性を持つ紫外線透過性のある保護層で覆い、その上から紫外線を照射したり、基材が紫外線透過性を有する場合は硬化物表面を離型性のある保護層で覆った上で基材側の面から紫外線を照射してもよい。また硬化物のレベリングあるいは硬化物中の（メタ）アクリル基の重合を効果的に行うため、紫外線照射前及び照射中に硬化物及び基材を赤外線や熱風乾燥炉等任意の手法で加熱してもよい。

実施例

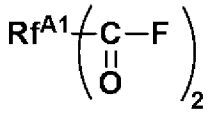
[0108] 以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に制限されるものではない。なお、下記の例において、パーフルオロポリエーテル基の数平均分子量は^{19}Ｆ－ＮＭＲ分析に基づくフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物の末端構造と主鎖構造との特性ピーク強度比率から算出した値を示し、（Ｂ）成分の粘度はＪＩＳ　Ｋ７１１７に準じて２３℃にて測定した値を示す。

[0109] （Ａ）フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物の合成

［合成例１］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－１）の合成

乾燥窒素雰囲気下で、反応容器に、平均構造が下記式

[化58]



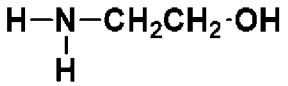
(I)

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

（Rf^{A1}の数平均分子量：約４，４００）

で表される化合物（Ｉ）１００ｇ（０．０２５モル）、下記式

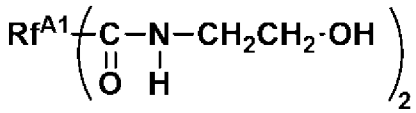
[化59]



(i)

で表される化合物（ｉ）１２．２ｇ（０．２０モル）、及びｍ－キシレンヘキサフロライド１００ｇを仕込み、乾燥窒素雰囲気下６０℃で３時間撹拌した。反応液のＩＲにより、－Ｃ（＝Ｏ）Ｆ結合に由来するバンドの消失を確認した。得られた反応液を水洗した後に減圧留去し、以下の構造式で示されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＩ）９２．３ｇを得た。

[化60]



(II)

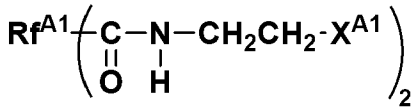
Rf^{A1}：$—CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{25}—CF_2CF_2—$

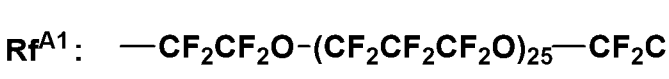
（Rf^{A1}の数平均分子量：約４，４００）

[0110] 乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、前述の方法により得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＩ）５０．０ｇ（水酸基量０．０２４モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、メタクリロイルオキシエチルイソシアネ

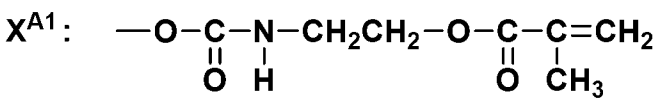
ート３．６ｇ（０．０２４モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質４６．３ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－１）であることを確認した。

[化61]





(A-1)

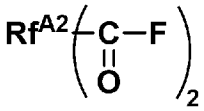


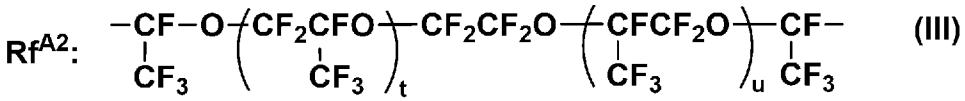
（Rf^{A1}の数平均分子量：約４，４００）

[0111] ［合成例２］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－２）の合成

乾燥窒素雰囲気下で、反応容器に、平均構造が下記式

[化62]





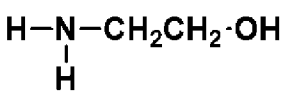
(III)

t+u=33

（Rf^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

で表される化合物（ＩＩＩ）１００ｇ（０．０１７モル）、下記式

[化63]

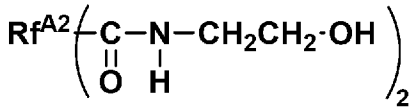


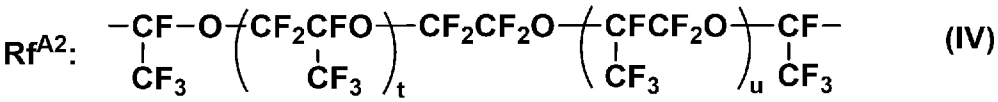
(i)

で表される化合物（ｉ）８．５ｇ（０．１４モル）、及びｍ－キシレンヘキ

サフロライド１００ｇを仕込み、乾燥窒素雰囲気下６５℃で８時間撹拌した。反応液のＩＲにより、－Ｃ（＝Ｏ）Ｆ結合に由来するバンドの消失を確認した。得られた反応液を水洗した後に減圧留去し、以下の構造式で示されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＶ）９４．４ｇを得た。

[化64]





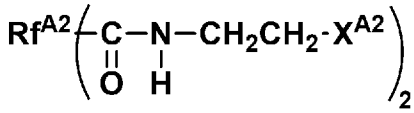
(IV)

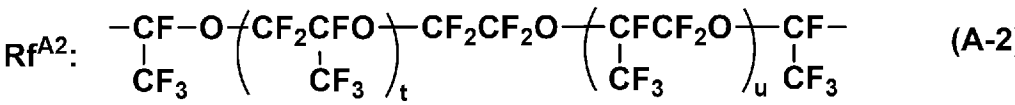
t+u=33

（Rf^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

[0112] 乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、前述の方法により得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＶ）５０．０ｇ（水酸基量０．０１７モル）に、ｍ－キシレンヘキサフロライド５０．０ｇと、メタクリル酸クロリド３．６ｇ（０．０３４モル）と、トリエチルアミン４．４ｇ（０．０４３モル）を混合し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、水洗した後に減圧留去を行い、液状高粘調物質３９．９ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－２）であることを確認した。

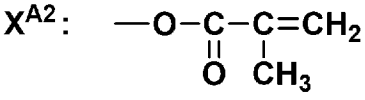
[化65]





(A-2)

t+u=33

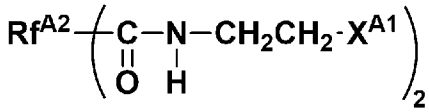


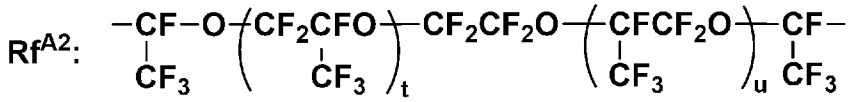
（Ｒｆ^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

[0113] ［合成例３］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－３）の合成

乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、合成例２と同様にして得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＶ）５０．０ｇ（水酸基量０．０１７モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート２．６ｇ（０．０１７モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質４８．３ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－３）であることを確認した。

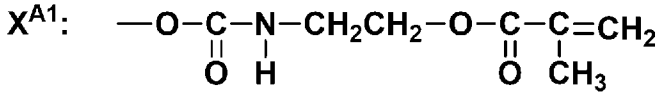
[化66]





(A-3)

t+u=33



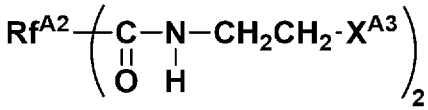
（Ｒｆ^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

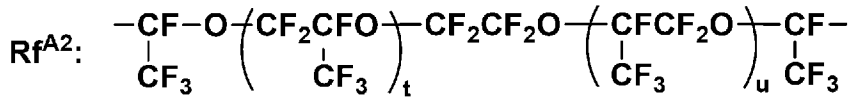
[0114] ［合成例４］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－４）の合成

乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、合成例２と同様にして得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＶ）５０．０ｇ（水酸基量０．０１７モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、１，１－（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート４．１ｇ（０．０１７モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質３７．３ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下

記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－４）であることを確認した。

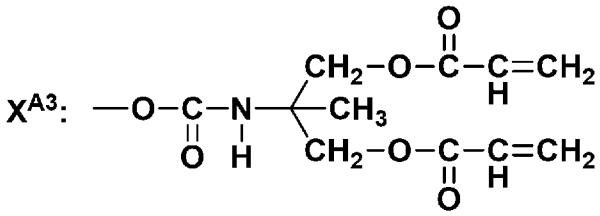
[化67]





(A-4)

t+u=33

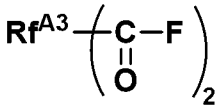


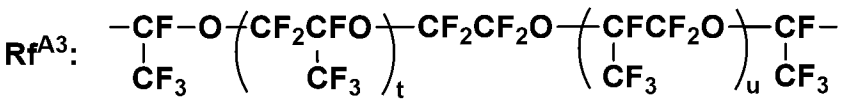
（Ｒｆ^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

[0115] ［合成例５］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－５）の合成

乾燥窒素雰囲気下で、反応容器に、平均構造が下記式

[化68]





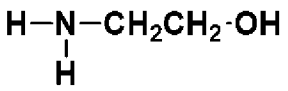
(V)

t+u=90

（Ｒｆ^{A3}の数平均分子量：約１５，３００）

で表される化合物（Ｖ）１００ｇ（０．００６３モル）、下記式

[化69]

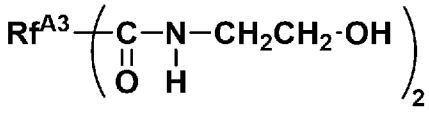


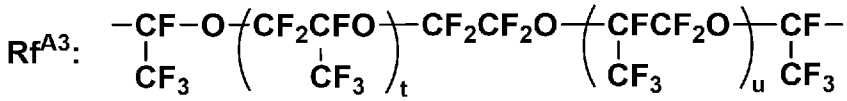
(i)

で表される化合物（ｉ）３．１ｇ（０．０５モル）、及びｍ－キシレンヘキサフロライド１００ｇを仕込み、乾燥窒素雰囲気下６５℃で８時間撹拌した

。反応液のＩＲにより、－Ｃ（＝Ｏ）Ｆ結合に由来するバンドの消失を確認した。得られた反応液を水洗した後に減圧留去し、以下の構造式で示されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＶＩ）７３．２ｇを得た。

[化70]





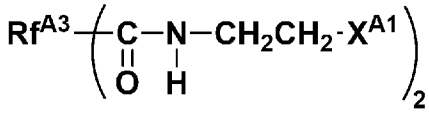
(VI)

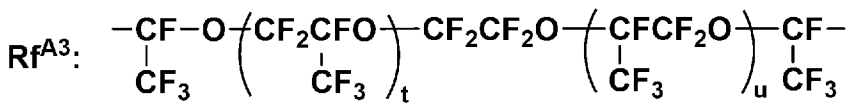
t+u=90

（Ｒｆ^{A3}の数平均分子量：約１５，３００）

[0116] 乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、前述の方法により得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＶＩ）５０．０ｇ（水酸基量０．００６３モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート０．９８ｇ（０．００６３モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質３２．８ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－５）であることを確認した。

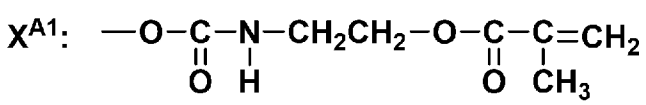
[化71]





(A-5)

t+u=90

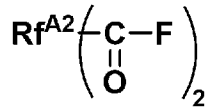


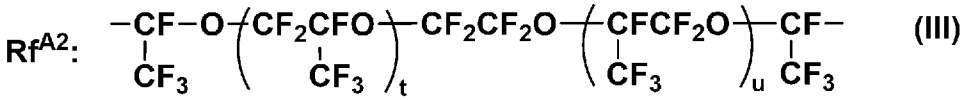
（Ｒｆ^{A3}の数平均分子量：約１５，３００）

[0117] ［合成例６］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－６）の合成

乾燥窒素雰囲気下で、反応容器に、平均構造が下記式

[化72]





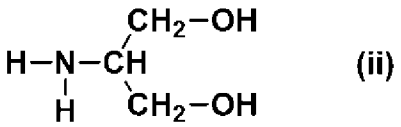
(III)

t+u=33

（Ｒｆ^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

で表される化合物（ＩＩＩ）１００ｇ（０．０１７モル）、下記式

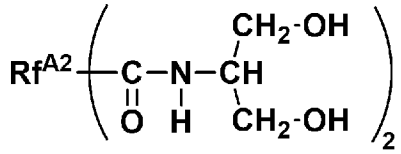
[化73]

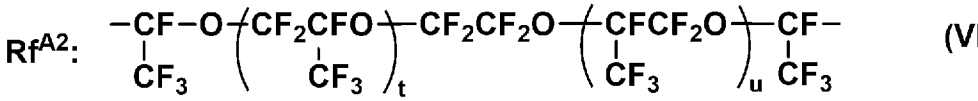


(ii)

で表される化合物（ｉｉ）１２．８ｇ（０．１４モル）、及びｍ－キシレンヘキサフロライド１００ｇを仕込み、乾燥窒素雰囲気下６５℃で８時間撹拌した。反応液のＩＲにより、－Ｃ（＝Ｏ）Ｆ結合に由来するバンドの消失を確認した。得られた反応液を水洗した後に減圧留去し、以下の構造式で示されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＶＩＩ）８８．７ｇを得た。

[化74]





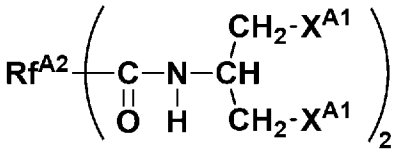
(VII)

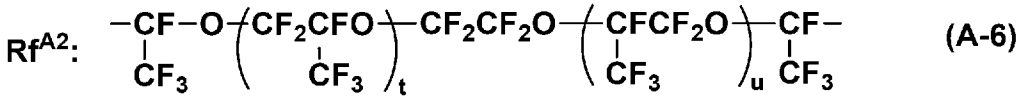
t+u=33

（Ｒｆ^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

[0118] 乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、前述の方法により得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＶＩＩ）５０．０ｇ（水酸基量０．０３３モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート５．１ｇ（０．０３３モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質３６．６ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－６）であることを確認した。

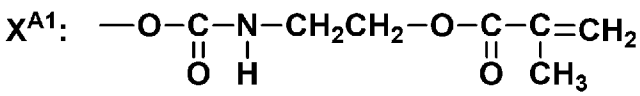
[化75]





(A-6)

t+u=33

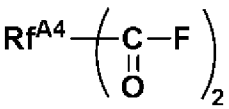


（Rf^{A2}の数平均分子量：約５，８００）

[0119] ［合成例７］フルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－７）の合成

乾燥窒素雰囲気下で、反応容器に、平均構造が下記式

[化76]



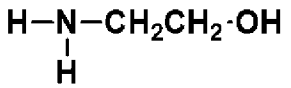
(VIII)

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

（但し、Rf^{A4}の数平均分子量は約３，６００であり、Rf^{A4}中の括弧で括られた各繰り返し単位の配列はランダムである。）

で表される化合物（ＶＩＩＩ）１００ｇ（０．０２７モル）、下記式

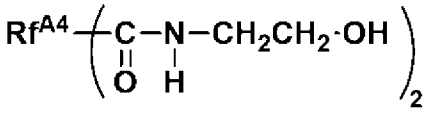
[化77]



(i)

で表される化合物（ｉ）１３．４ｇ（０．２２モル）、及びｍ－キシレンヘキサフロライド１００ｇを仕込み、乾燥窒素雰囲気下６５℃で８時間撹拌した。反応液のＩＲにより、－Ｃ（＝Ｏ）Ｆ結合に由来するバンドの消失を確認した。得られた反応液を水洗した後に減圧留去し、以下の構造式で示されるフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＸ）８８．３ｇを得た。

[化78]



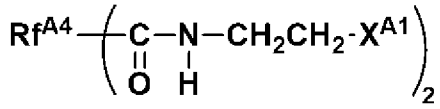
(IX)

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

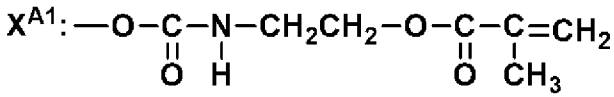
（但し、Rf^{A4}の数平均分子量は約３，６００であり、Rf^{A4}中の括弧で括られた各繰り返し単位の配列はランダムである。）

[0120] 乾燥空気雰囲気下、反応容器中で、前述の方法により得られたフルオロポリエーテル基含有アルコール化合物（ＩＸ）５０．０ｇ（水酸基量０．０２６モル）に、ＴＨＦ５０．０ｇと、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート４．０ｇ（０．０２６モル）を混合し、５０℃に加熱した。そこにカルボン酸ビスマス触媒（楠本化成製ＸＫ－６４０）０．１５ｇを添加し、５０℃下２４時間攪拌した。加熱終了後、減圧留去を行い、液状高粘調物質３２．８ｇを得た。^{1}Ｈ－ＮＭＲ及びＩＲの結果から下記式で示されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－７）であることを確認した。

[化79]



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



（但し、Ｒｆ^{A4}の数平均分子量は約３，６００であり、Ｒｆ^{A4}中の括弧で括られた各繰り返し単位の配列はランダムである。）

[0121] なお、上記合成例１～７で得られたフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－１）～（Ａ－７）に揮発性有機化合物は含まれていない。

[0122] 含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の調製

［実施例１～１５、比較例１］

上記合成例１～７で得られたフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－１）～（Ａ－７）、以下のアクリル化合物（Ｂ－１）～（Ｂ－５）、及び以下の光重合開始剤（Ｃ－１）及び（Ｃ－２）を用いて、各々、下記表１に示す割合で配合した含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物（Ｆ－１）～（Ｆ－１６）を調製した。

[0123] （Ｂ－１）２－（パーフルオロブチル）エチルメタクリレート（粘度：２．２ｍＰａ・ｓ）

（Ｂ－２）２－ヒドロキシエチルメタクリレート（粘度：６．１ｍＰａ・ｓ）

（Ｂ－３）１，６－ヘキサンジオールジアクリレート（粘度：６．５ｍＰａ・ｓ）

（Ｂ－４）２－（パーフルオロヘキシル）エチルメタクリレート（粘度：３．３ｍＰａ・ｓ）

（Ｂ－５）１Ｈ，１Ｈ，５Ｈ－オクタフルオロペンチルメタクリレート（粘度：４．１ｍＰａ・ｓ）

[0124] （Ｃ－１）２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオフェノン

（Ｃ－２）２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニル－フォスフィンオキサイド

[0125] 組成物の配合割合

[表1]

	含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物	(A)	(A)配合量（質量部）	(B)	(B)配合量（質量部）	(C－1)配合量（質量部）	(C－2)配合量（質量部）
実施例1	(F－1)	(A－1)	100	(B－1)	16	0.5	0.5
実施例2	(F－2)	(A－2)	100	(B－2)	25	1.0	1.0
実施例3	(F－3)	(A－2)	100	(B－1)	16	0.5	0.5
実施例4	(F－4)	(A－3)	100	(B－2)	25	1.0	1.0
実施例5	(F－5)	(A－3)	100	(B－3)	16	0.5	0.5
実施例6	(F－6)	(A－3)	100	(B－1)	43	1.5	1.5
実施例7	(F－7)	(A－3)	100	(B－1)	16	0.5	0.5
実施例8	(F－8)	(A－3)	100	(B－5)	16	0.5	0.5
実施例9	(F－9)	(A－4)	100	(B－3)	25	1.0	1.0
実施例10	(F－10)	(A－4)	100	(B－1)	16	0.5	0.5
実施例11	(F－11)	(A－5)	100	(B－1)	43	1.5	1.5
実施例12	(F－12)	(A－5)	100	(B－4)	5	0.5	0.5
実施例13	(F－13)	(A－5)	100	(B－4)	100	3.0	3.0
実施例14	(F－14)	(A－6)	100	(B－1)	25	1.0	1.0
実施例15	(F－15)	(A－7)	100	(B－3)	25	1.0	1.0
比較例1	(F－16)	(A－3)	100			0.5	0.5

[0126] 組成物の外観の評価

実施例及び比較例の各含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の外観を目視観察により下記基準で評価した。結果を表２に示す。

○（良）　：均一である。

×（不良）：不均一である。

[0127] 組成物の粘度の評価

実施例及び比較例の各含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の粘度は、２３℃条件においてＪＩＳ　Ｋ７１１７－１、Ｚ８８０３に準拠して測定した。結果を表２に示す。

[0128] 組成物の屈折率の評価

実施例及び比較例の各含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物の屈折率は、アッベ屈折計（アタゴ社製：ＤＲ－Ａ１）を用い、温度：２５℃、波長：５８９ｎｍにおいて測定した。結果を表２に示す。

[0129] [表2]

	外観	粘度 (mPa･s)	屈折率 (－)
実施例1	○	2, 540	1. 325
実施例2	○	2, 880	1. 344
実施例3	○	1, 420	1. 322
実施例4	○	6, 800	1. 352
実施例5	○	5, 710	1. 346
実施例6	○	381	1. 335
実施例7	○	3, 320	1. 331
実施例8	○	3, 910	1. 331
実施例9	○	11, 200	1. 356
実施例10	○	8, 990	1. 334
実施例11	○	1, 890	1. 324
実施例12	○	69, 200	1. 313
実施例13	○	233	1. 326
実施例14	○	6, 870	1. 338
実施例15	○	1, 490	1. 350
比較例1	○	239, 000	1. 327

[0130] 塗工と硬化物の作製

実施例及び比較例の各含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物をガラス上にナイフコートした（スペーサー厚２．０ｍｍ）。真空脱泡を行った後、コンベヤ式ＵＶ－ＬＥＤ照射装置（アイグラフィックス製、波長３６５ｎｍ）を使用し、窒素雰囲気中で、ピーク強度４９０ｍＷ／ｃｍ^2、積算照射量１，０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を塗工面及びガラス面から計２回照射して組成物を硬化させ、厚み約２ｍｍの硬化物を得た。

[0131] 硬化物の屈折率の評価

上記で作製した実施例及び比較例の硬化物の屈折率は、アッベ屈折計（アタゴ社製：ＤＲ－Ａ１）を用い、温度：２５℃、波長：５８９ｎｍにおいて

測定した。結果を表３に示す。

[0132] 硬化物の硬さ、引張強さ、切断時伸びの評価

上記で作製した実施例及び比較例の硬化物の硬さ、引張強さ、切断時伸びは、ＪＩＳ　Ｋ６２５０、６２５１、６２５３に準じて測定した。なお、硬さは、デュロメーターＡ硬度計を用いて測定した。結果を表３に示す。

[0133] 硬化物の耐水蒸気試験

上記で作製した実施例及び比較例の硬化物を空気雰囲気下９５℃、１００％ＲＨで１２時間加熱した。試験後の硬化物について硬さ、引張強さ、切断時伸びを測定した。これらの結果を表３に示す。

[0134] [表3]

	屈折率	硬さ（デュロメータータイプA）		引張強さ（MPa）		切断時伸び（%）	
		初期	耐水蒸気試験後	初期	耐水蒸気試験後	初期	耐水蒸気試験後
実施例1	1.332	66	62	1.8	1.7	70	60
実施例2	1.352	59	57	1.2	1.1	30	30
実施例3	1.330	60	59	1.3	1.2	30	30
実施例4	1.360	70	70	2.4	2.3	60	50
実施例5	1.353	71	72	2.0	1.9	30	30
実施例6	1.343	66	65	1.9	2.0	60	60
実施例7	1.338	69	70	2.2	2.3	50	50
実施例8	1.338	68	68	2.2	2.1	50	50
実施例9	1.362	71	72	2.0	2.3	30	30
実施例10	1.341	69	70	2.1	2.1	40	40
実施例11	1.333	61	61	1.2	1.2	110	100
実施例12	1.320	64	63	1.1	1.1	90	90
実施例13	1.335	53	53	0.8	0.7	130	120
実施例14	1.345	73	72	2.8	2.8	40	40
実施例15	1.357	72	64	2.2	1.6	30	20
比較例1	1.334	75	74	1.6	1.5	20	20

[0135] 本発明の（Ａ）成分であるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物（Ａ－１）～（Ａ－７）、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個

又は２個含有するアクリル化合物（Ｂ）、及び光重合開始剤（Ｃ）を特定割合で配合することにより調製した含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物（Ｆ－１）～（Ｆ－１５）を用いて硬化物を作製した実施例１～１５は、低い屈折率を示し、また、耐水蒸気試験後の硬さ変化、引張強さ変化、切断時伸び変化が小さく、優れた耐水蒸気性が確認された。

一方、比較例１では、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物（Ｂ）を配合せず、（Ａ）成分であるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物と光重合開始剤（Ｃ）のみを配合することにより含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物（Ｆ－１６）を調製した。比較例１は、組成物の粘度が著しく高く、ハンドリング性に劣っていた。

請求の範囲

[請求項1] （Ａ）下記一般式（１）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物　１００質量部、

$V^1-Rf^1-Z-Y(X)_b$ （１）

（式中、Rf^1は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Ｚは２価の有機基であり、途中環状構造を含んでいてもよい。Ｙは炭素数１～２０の（ｂ＋１）価の有機基である。Ｘは独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。V^1は水素原子、フッ素原子、又は$-Z-Y(X)_b$で表される１価の基である。ｂは１～１０の整数である。）

（Ｂ）２３℃における粘度が５，０００ｍＰａ・ｓ以下であり、１分子中にアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するアクリル化合物（但し、（Ａ）成分を除く）　０．１～３００質量部、及び

（Ｃ）光重合開始剤　０．０１～２０質量部

を必須成分として含有し、２３℃における粘度が１０～１００，０００ｍＰａ・ｓの範囲であり、温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．３９０以下である含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項2] アクリル基と反応する基を持たない揮発性有機化合物が配合されていないものである請求項１に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項3] 一般式（１）において、Rf^1が下記式

[化1]

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

（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

で表される２価のパーフルオロポリエーテル基である請求項１又は２に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項4] （Ａ）成分が、下記一般式（２）で表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物である請求項１～３のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

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

（式中、Rf^2は炭素数１～６のパーフルオロアルキレン基と酸素原子によって構成される数平均分子量５００～４０，０００の２価のパーフルオロポリエーテル基である。Y^2は独立に炭素数１～２０の（ｂ’＋１）価の有機基である。X^2は独立にアクリル基又はα置換アクリル基を含有する１価の有機基であり、かつ１分子中に平均して少なくとも１個の前記アクリル基もしくはα置換アクリル基を含有する。R^1は水素原子又は炭素数１～８の１価の炭化水素基である。V^2は水素原子、フッ素原子、又は$-C(=O)-NR^1_a[Y^2(X^2)_{b'}]_{2-a}$で表される１価の基である。ａは０又は１である。ｂ’は１～１０の整数である。）

[請求項5] 一般式（２）において、Rf^2が下記式

[化2]

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

（式中、ｃは単位毎に独立に２～６の整数である。ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉはそれぞれ０～２００の整数で、ｄ＋ｅ＋ｆ＋ｇ＋ｈ＋ｉ＝４～２００である。これら各単位は直鎖状であっても分岐状であってもよく、また、ｄ、ｅ、ｆ、ｇ、ｈ、ｉが付された括弧内に示される各

繰り返し単位はランダムに結合されていてよい。）

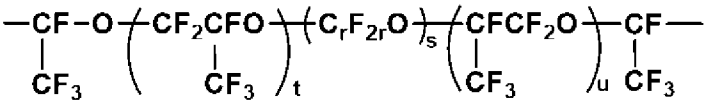
で表される２価のパーフルオロポリエーテル基である請求項４に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

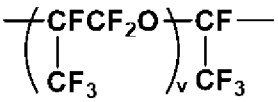
[請求項6] 一般式（２）において、Ｒｆ[2]が下記構造式

－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ－（ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$Ｏ）$_q$－ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－

（式中、ｑは４～２００の整数である。）

[化3]





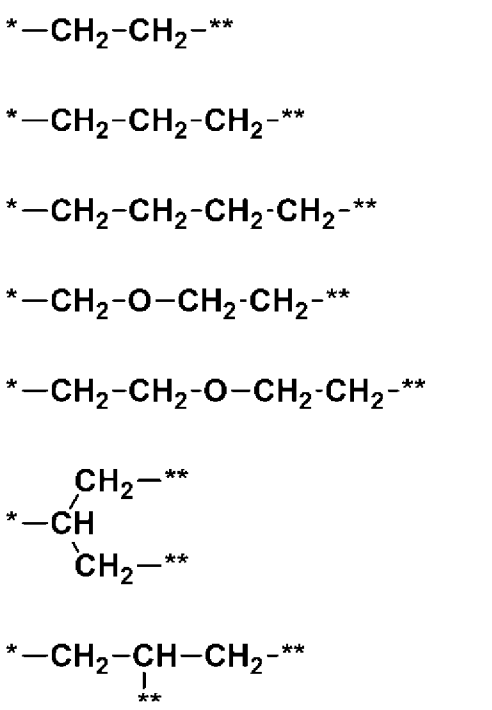
（式中、ｒは１～６の整数で、Ｃ$_r$Ｆ$_{2r}$Ｏは直鎖状であっても分岐状であってもよく、ｓは０～６の整数、ｔ、ｕはそれぞれ１～２００の整数、ｔ＋ｕは２～２００の整数、ｓ＋ｔ＋ｕは４～２００の整数である。ｖは５～２００の整数である。）

で表される２価のパーフルオロポリエーテル基から選ばれるものである請求項４又は５に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項7] 一般式（２）において、Ｒ[1]が水素原子であり、ａが１である請求項４～６のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項8] 一般式（２）において、Ｙ[2]が下記のいずれかで表されるものである請求項４～７のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

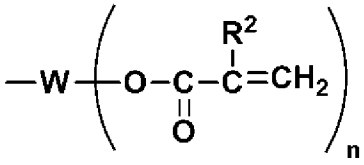
[化4]



（式中、＊はＮと結合する結合手であり、＊＊はX²と結合する結合手である。）

[請求項9] 一般式（２）において、X²が下記構造式

[化5]

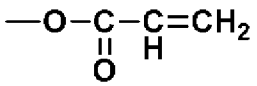


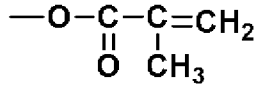
（式中、R²は独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基又はトリフルオロメチル基であり、Wは単結合、又はエーテル結合、エステル結合及びウレタン結合から選ばれる１種又は２種以上を含んでいてもよ

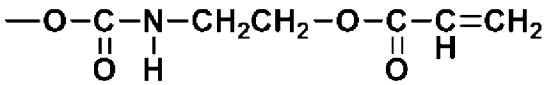
い２価又は３価の炭化水素基であり、ｎは１又は２である。）
で表されるものである請求項４～８のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

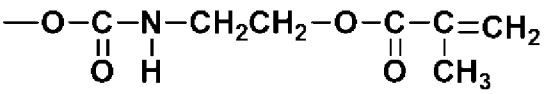
[請求項10] 一般式（２）において、X^2が下記のいずれかで表されるものである請求項４～９のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

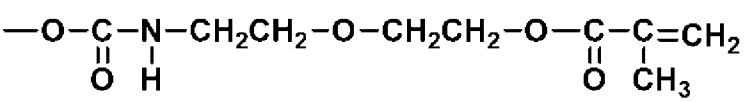
[化6]

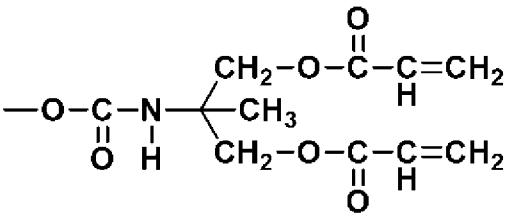






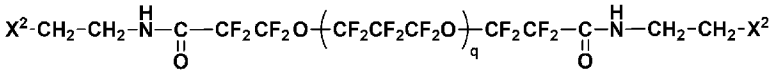


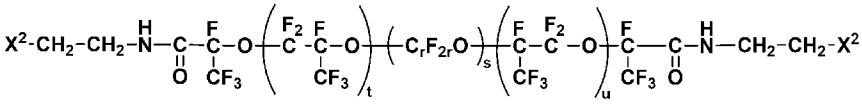


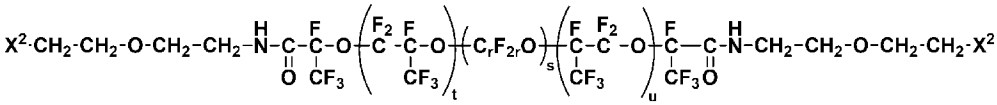


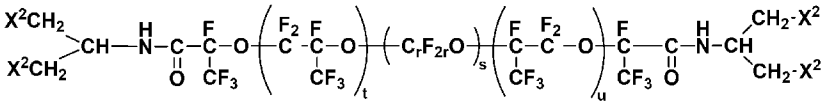
[請求項11] （Ａ）成分が、下記式のいずれかで表されるフルオロポリエーテル基含有アクリル化合物である請求項４～１０のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化7]







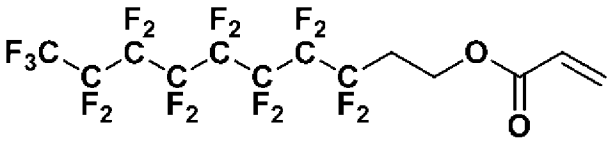


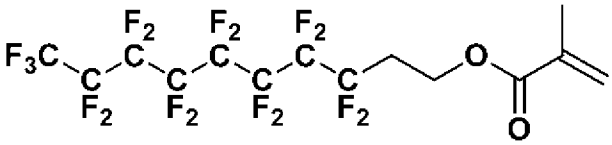
（式中、X^2は上記と同じである。ｑは４～２００の整数、ｒは１～６の整数で、$C_rF_{2r}O$は直鎖状であっても分岐状であってもよく、ｓは０～６の整数、ｔ、ｕはそれぞれ１～２００の整数、ｔ＋ｕは２～２００の整数、ｓ＋ｔ＋ｕは４～２００の整数である。）

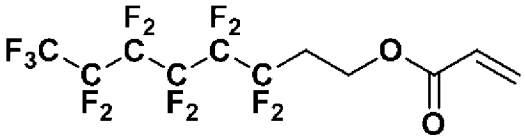
[請求項12] （Ｂ）成分が、フルオロアルキル基を含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものである請求項１～１１のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

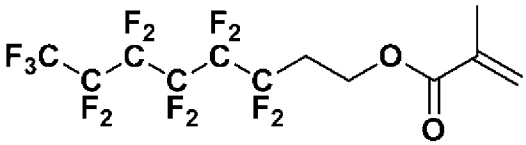
[請求項13] （Ｂ）成分が、下記式のいずれかで表されるアクリル化合物である請求項１～１２のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化8]

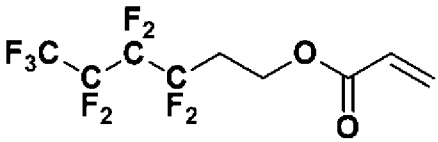


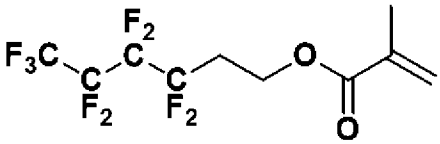


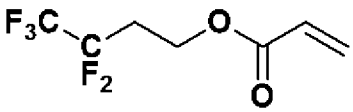


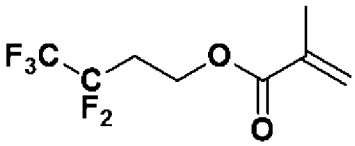


[化9]

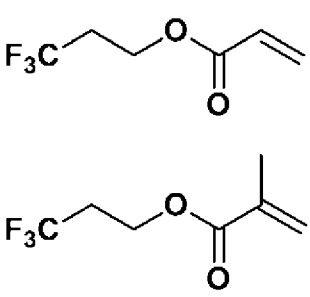




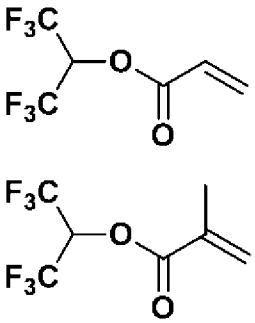




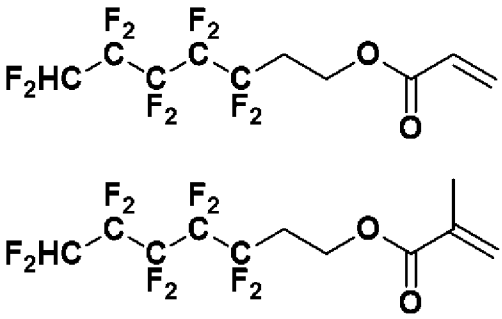
[化10]



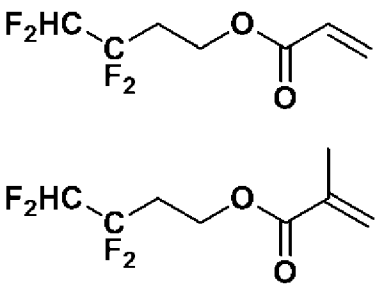
[化11]



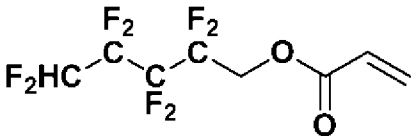
[化12]

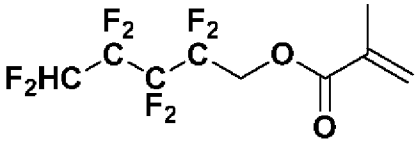


[化13]



[化14]

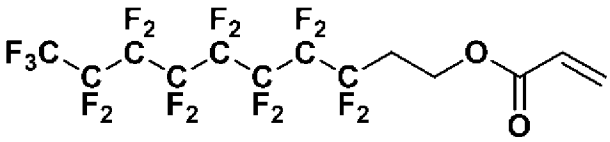


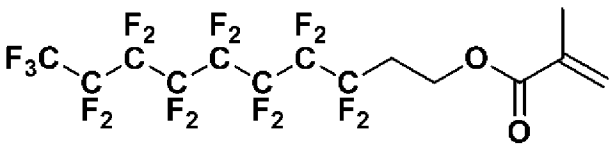


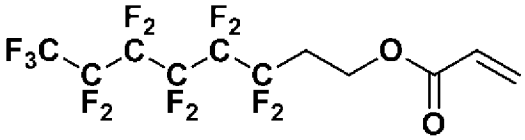
[請求項14] （Ｂ）成分が、炭素数１～８のパーフルオロアルキル基を１個以上含有し、かつアクリル基又はα置換アクリル基を１個又は２個含有するものである請求項１～１３のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

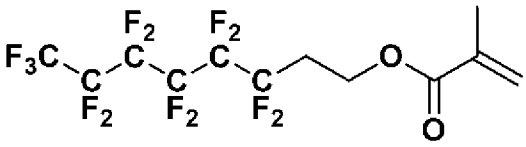
[請求項15] （Ｂ）成分が、下記式のいずれかで表されるアクリル化合物である請求項１～１４のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[化15]

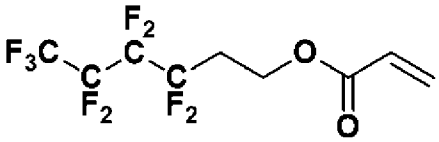


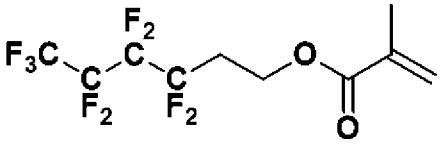


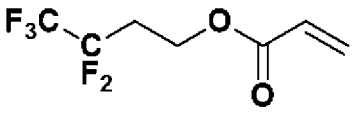


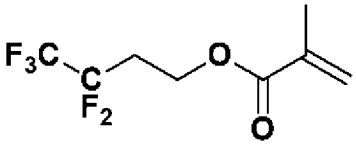


[化16]

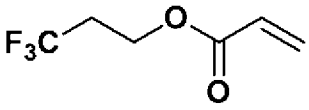


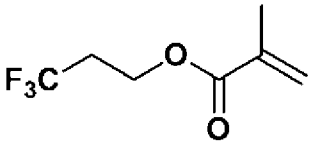






[化17]





[請求項16] （Ｃ）成分の光重合開始剤が、構造中にフッ素原子を含有しないものである請求項１～１５のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項17] 反射防止剤用又は光ファイバーのコーティング剤用である請求項１～１６のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物。

[請求項18] 請求項１～１７のいずれか１項に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化性組成物を硬化してなる硬化物。

[請求項19] 温度２５℃、波長５８９ｎｍの条件における屈折率が１．４００以下である請求項１８に記載の硬化物。

[請求項20] ９５℃、１００％ＲＨ条件で１２時間加熱した後の硬さの変化値が

初期値±１０ポイント以内である請求項１８又は１９に記載の硬化物。

[請求項21] 請求項１８～２０のいずれか１項に記載の硬化物が、構成の全て又は少なくともその構成の一部であることを特徴とする物品。

[請求項22] 光学部品である請求項２１に記載の物品。

[請求項23] レンズ、反射防止膜及び光ファイバーのいずれかである請求項２１又は２２に記載の物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/044497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 290/06(2006.01)i; ***C08G 65/333***(2006.01)i
FI: C08F290/06; C08G65/333

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F290,299; C08G65

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2020/170698 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 27 August 2020 (2020-08-27) claims, paragraphs [0029], [0090], [0091], [0100], [0125], [0128], synthetic example 1	1-5, 7-11, 16-23
Y		12-15
X	WO 2020/250665 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 17 December 2020 (2020-12-17) claims, paragraphs [0127], [0140], [0164], [0165], [0167], examples	1-5, 7-11, 16-23
Y		12-15
X	JP 2017-190429 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 19 October 2017 (2017-10-19) claims, paragraph [0094], example 1	1-23
X	WO 2010/016452 A1 (DIC CORP.) 11 February 2010 (2010-02-11) claims, paragraphs [0009], [0015]-[0017], [0054]-[0056], [0065], [0070], examples	1-4, 7-10, 16-23
Y		5, 6, 11-15, 20
Y	JP 2011-213837 A (UNIMATEC CO., LTD.) 27 October 2011 (2011-10-27) paragraph [0030]	5, 6, 11-15, 20

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2023	**14 February 2023**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2017-2216 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 05 January 2017 (2017-01-05) claims, paragraphs [0035], [0078], [0091], [0101]	1-10, 16-23 12-15
X	JP 11-349651 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 21 December 1999 (1999-12-21) claims, paragraphs [0001], [0010], [0011], [0028]-[0030]	1-4, 7-10, 12-23
Y	JP 2001-74912 A (DAINIPPON INK & CHEMICALS INC.) 23 March 2001 (2001-03-23) claims, paragraphs [0020], [0021]	12-15
Y	JP 2010-90302 A (KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.) 22 April 2010 (2010-04-22) claims, paragraphs [0029]-[0032]	12-15
A	JP 60-99160 A (MINNESOTA MINING & MFG. CO.) 03 June 1985 (1985-06-03) entire text	1-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/044497

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2020/170698 A1	27 August 2020	CN 113439095 A	
		KR 10-2021-0127973 A	
		TW 202041610 A	
WO 2020/250665 A1	17 December 2020	US 2022/0220262 A1 claims, paragraphs [0311], [0324], [0349]-[0351], examples	
		EP 3985040 A1	
		CN 113950495 A	
		KR 10-2022-0019723 A	
		TW 202111030 A	
JP 2017-190429 A	19 October 2017	CN 107298751 A	
		KR 10-2017-0118607 A	
		TW 201806992 A	
WO 2010/016452 A1	11 February 2010	US 2013/0053506 A1 claims, paragraphs [0010], [0013]-[0015], [0051]-[0053], [0062], [0067], examples	
		EP 2311899 A1	
		KR 10-2011-0008237 A	
		CN 102112524 A	
		TW 201012847 A	
JP 2011-213837 A	27 October 2011	(Family: none)	
JP 2017-2216 A	05 January 2017	(Family: none)	
JP 11-349651 A	21 December 1999	(Family: none)	
JP 2001-74912 A	23 March 2001	(Family: none)	
JP 2010-90302 A	22 April 2010	(Family: none)	
JP 60-99160 A	03 June 1985	US 4569962 A entire text	
		EP 136102 A2	
		KR 10-1985-0002534 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/044497

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））
C08F 290/06(2006.01)i; C08G 65/333(2006.01)i
FI: C08F290/06; C08G65/333

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））
C08F290,299; C08G65

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０２３年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	WO 2020/170698 A1 (信越化学工業株式会社) 27.08.2020 (2020-08-27) 特許請求の範囲、[0029][0090][0091][0100][0125][0128]、合成例１	1-5,7-11,16-23
Y		12-15
X	WO 2020/250665 A1 (信越化学工業株式会社) 17.12.2020 (2020-12-17) 特許請求の範囲、[0127][0140][0164][0165][0167]、実施例	1-5,7-11,16-23
Y		12-15
X	JP 2017-190429 A (信越化学工業株式会社) 19.10.2017 (2017-10-19) 特許請求の範囲、[0094]、実施例１	1-23
X	WO 2010/016452 A1 (ＤＩＣ株式会社) 11.02.2010 (2010-02-11) 特許請求の範囲、[0009][0015]-[0017][0054]-[0056][0065][0070]、実施例	1-4,7-10,16-23
Y		5,6,11-15,20
Y	JP 2011-213837 A (ユニマテック株式会社) 27.10.2011 (2011-10-27) [0030]	5,6,11-15,20

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
30.01.2023	14.02.2023

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
渡辺　陽子 4J 9279
電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2017-2216 A (信越化学工業株式会社) 05.01.2017 (2017-01-05) 特許請求の範囲、[0035][0078][0091][0101]	1-10,16-23
Y		12-15
X	JP 11-349651 A (日本化薬株式会社) 21.12.1999 (1999-12-21) 特許請求の範囲、[0001][0010][0011][0028]-[0030]	1-4,7-10,12-23
Y	JP 2001-74912 A (大日本インキ化学工業株式会社) 23.03.2001 (2001-03-23) 特許請求の範囲、[0020][0021]	12-15
Y	JP 2010-90302 A (共栄社化学株式会社) 22.04.2010 (2010-04-22) 特許請求の範囲、[0029]-[0032]	12-15
A	JP 60-99160 A (ミネソタ　マイニング　アンド　マニユフアクチユアリング　コンパニー) 03.06.1985 (1985-06-03) 全文	1-23

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/044497

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2020/170698 A1	27.08.2020	CN 113439095 A	
		KR 10-2021-0127973 A	
		TW 202041610 A	
WO 2020/250665 A1	17.12.2020	US 2022/0220262 A1 特許請求の範囲、[0311][0324][0349]-[0351]、実施例	
		EP 3985040 A1	
		CN 113950495 A	
		KR 10-2022-0019723 A	
		TW 202111030 A	
JP 2017-190429 A	19.10.2017	CN 107298751 A	
		KR 10-2017-0118607 A	
		TW 201806992 A	
WO 2010/016452 A1	11.02.2010	US 2013/0053506 A1 特許請求の範囲、[0010][0013]-[0015][0051]-[0053][0062][0067]、実施例	
		EP 2311899 A1	
		KR 10-2011-0008237 A	
		CN 102112524 A	
		TW 201012847 A	
JP 2011-213837 A	27.10.2011	（ファミリーなし）	
JP 2017-2216 A	05.01.2017	（ファミリーなし）	
JP 11-349651 A	21.12.1999	（ファミリーなし）	
JP 2001-74912 A	23.03.2001	（ファミリーなし）	
JP 2010-90302 A	22.04.2010	（ファミリーなし）	
JP 60-99160 A	03.06.1985	US 4569962 A 全文	
		EP 136102 A2	
		KR 10-1985-0002534 A	