(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第4709271号
(P4709271)
(45)発行日　平成23年6月22日(2011.6.22)　(24)登録日　平成23年3月25日(2011.3.25)

(51)Int.Cl.　F I
C07F 7/21 (2006.01)　C07F 7/21 CSP
C09D 4/02 (2006.01)　C09D 4/02
C09D 183/06 (2006.01)　C09D 183/06
C09D 183/08 (2006.01)　C09D 183/08

請求項の数 6　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願2008-315203 (P2008-315203)
(22)出願日　平成20年12月11日 (2008.12.11)
(65)公開番号　特開2010-53114 (P2010-53114A)
(43)公開日　平成22年3月11日 (2010.3.11)
審査請求日　平成22年11月26日 (2010.11.26)
(31)優先権主張番号　特願2008-195417 (P2008-195417)
(32)優先日　平成20年7月29日 (2008.7.29)
(33)優先権主張国　日本国 (JP)

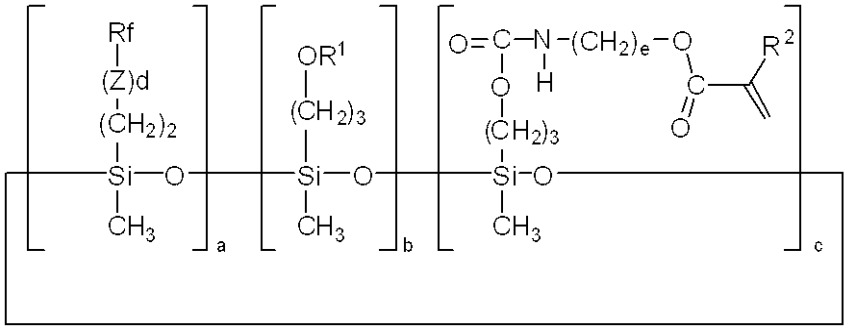
(73)特許権者　000002060
信越化学工業株式会社
東京都千代田区大手町二丁目６番１号
(74)代理人　100085545
弁理士　松井　光夫
(72)発明者　坂野　安則
群馬県安中市松井田町人見１－１０　信越化学工業株式会社　シリコーン電子材料技術研究所内
(72)発明者　小池　則之
群馬県安中市松井田町人見１－１０　信越化学工業株式会社　シリコーン電子材料技術研究所内

審査官　本堂　裕司

最終頁に続く

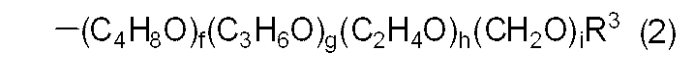
(54)【発明の名称】含フッ素アクリレート

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
下記式（１）で表される、含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート。

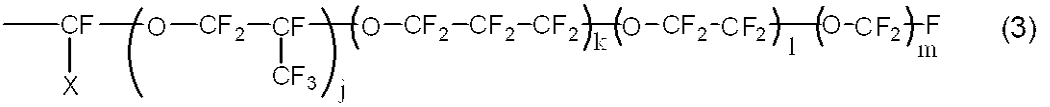


(1)

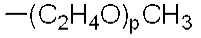
［式（１）中、ａは１～４の整数、ｂは０～３の整数、ｃは１～４の整数、但しａ＋ｂ＋ｃは３、４または５、であり、
ｅは２～８の整数であり、
R^1は下記式（２）で表される基であり、

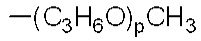


（式（２）中、ｆ、ｇ、ｈ、及びｉはＲ[1]の分子量が３０～３０００となる範囲において、それぞれ独立に、０～１００の整数であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよく、Ｒ[3]は炭素数１～１０の飽和もしくは不飽和炭化水素基である）
Ｒ[2]は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基、又はトリフルオロメチル基であり、
Ｒｆは下記式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル残基であり、

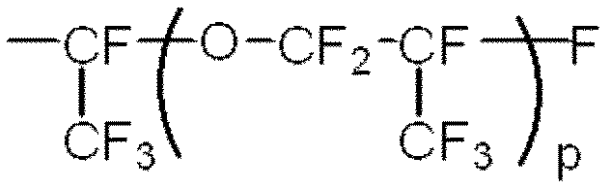


（式（３）中、ｊ、ｋ、ｌ及びｍはＲｆの分子量が２００～６０００となる範囲において、それぞれ独立に０～５０の整数であり、Ｘはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよい）
Ｚは２価の有機基であり、ｄは０または１である。］
【請求項２】
式（１）において、Ｒ[1]が下記式のいずれかで表される基である、請求項１記載の含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート。

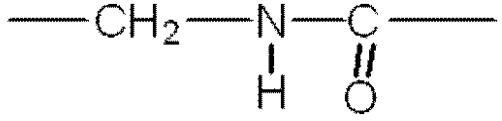




（ｐは２～１０の整数であり、プロピレン基は分岐していてもよい。）
【請求項３】
式（１）において、Ｒｆが下記式で表される基である、請求項１または２記載の含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート。

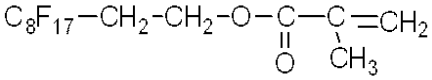


(但し、ｐは１～３０の整数)
【請求項４】
式（１）において、ｄが１であり、Ｚが下記式で表される基（カルボニル基（－Ｃ（＝Ｏ）－）の炭素原子がＲｆで表される基の炭素原子と結合している）である、請求項１～３のいずれか１項記載の含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート。

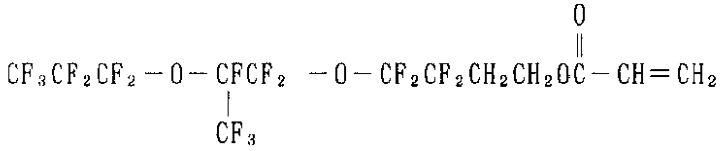


【請求項５】
請求項１～４のいずれか１項記載の含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレートを含有するハードコート組成物。
【請求項６】
ウレタンアクリレートを主剤として含有する請求項５記載のハードコート組成物。

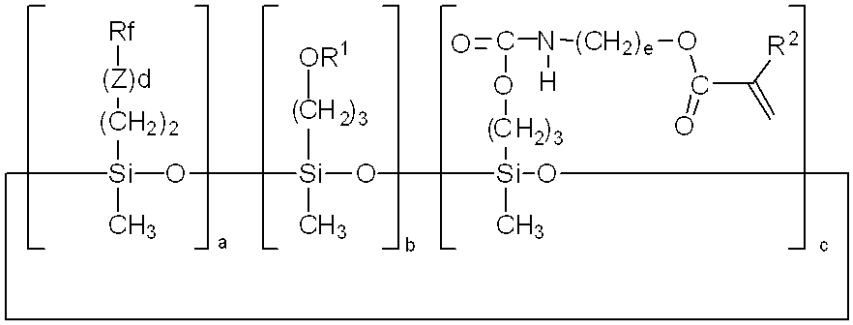
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、光硬化可能な含フッ素アクリレートに関し、詳細には環状シロキサン構造を備え、非フッ素系溶媒との相溶性に優れる含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート（以下、まとめて「含フッ素アクリレート」という）に関する。
【背景技術】
【０００２】
従来、紫外線などの光照射により硬化可能なフッ素化合物としては、側鎖にパーフルオロアルキル基を有する重合性モノマー、例えば、アクリル酸含フッ素アルキルエステルやメタクリル酸含フッ素アルキルエステルを含む重合体が広く知られている。代表的なものとして、下記の構造のものが基材表面に撥水撥油性、防汚性、耐摩耗性、耐擦傷性等を付与する目的で多く用いられてきた。



【０００３】
ところが近年、環境負荷の懸念から炭素数８以上の長鎖パーフルオロアルキル基を含有する化合物の利用を制限する動きが強まっている。しかしながら炭素数８未満のパーフルオロアルキル基を含有するアクリル化合物は、炭素数8以上の長鎖パーフルオロアルキル基を持つものに比べ、その表面特性が顕著に悪いことが知られている（非特許文献１）。
【０００４】
一方、連続する炭素数が３以下のパーフルオロアルキル基とエーテル結合性酸素原子からなるパーフルオロポリエーテル類を導入した光硬化可能なフッ素化合物が知られている。たとえばヘキサフルオロプロピレンオキシドオリゴマーから誘導される下記のアクリル化合物が示されている（特許文献１）。

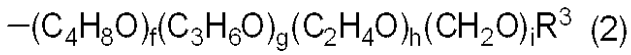


【０００５】
また、フッ素含有ポリエーテルジオールと２－イソシアネートエチルメタクリレートとの反応物からなるウレタンアクリレートが示されている（特許文献２）。しかし、フッ素含有化合物の撥水撥油特性から、光重合開始剤、非フッ素化アクリレート、及び非フッ素化有機溶剤との相溶性が低く、配合可能な成分及び用途が限定的であった。
【非特許文献１】高分子論文集Ｖｏｌ．６４，Ｎｏ．４，ｐｐ．１８１－１９０（Ａｐｒ．２００７）
【特許文献１】特開平５－１９４３２２号公報
【特許文献２】特開平１１－３４９６５１号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
そこで、本発明は、フッ素化合物の優れた特性を有すると共に、非フッ素系有機化合物との相溶性に優れ、さらに、光硬化可能なフッ素化合物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】
【０００７】
即ち、本発明以下のものである。
下記式（１）で表される、含フッ素アクリレートもしくは含フッ素α置換アクリレート



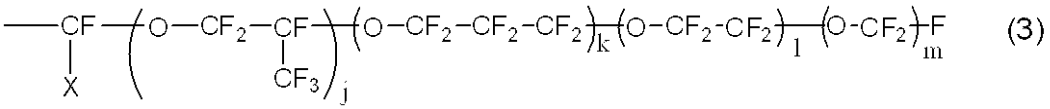
(1)

［式（１）中、ａは１～４の整数、ｂは０～３の整数、ｃは１～４の整数、但しａ＋ｂ＋ｃは３、４または５、であり、
ｅは２～８の整数であり、
Ｒ[1]は下記式（２）で表される基であり、



(2)

（式（２）中、ｆ、ｇ、ｈ、及びｉはＲ[1]の分子量が３０～３０００となる範囲において、それぞれ独立に、０～１００までの整数であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよく、Ｒ[3]は炭素数１～１０の飽和もしくは不飽和炭化水素基である）
Ｒ[2]は、それぞれ独立に、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、
Ｒｆは下記式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル残基であり、



(3)

（式（３）中、ｊ、ｋ、ｌ及びｍはＲｆの分子量が２００～６０００となる範囲において、それぞれ独立に０～５０までの整数であり、Ｘはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基であり、各繰り返し単位の配列はランダムであってよい）
Ｚは２価の有機基であり、ｄは０または１である。］

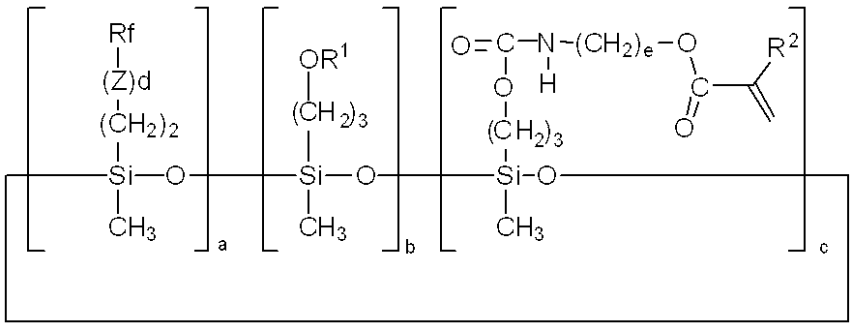
【発明の効果】

【０００８】

本発明の含フッ素アクリレートは、非フッ素化有機化合物との相溶性に優れるだけでなく、光で硬化して撥水撥油性の硬化物を形成することができ、ハードコート用の添加剤として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【０００９】



(1)

式（１）において、ａは１～４の整数、ｂは０～３の整数、ｃは１～４の整数であり、但しａ＋ｂ＋ｃは、その合計が３、４、または５である。好ましくは、ａが１、ｂが１また

は２、ｃが１または２である。後述するように、上記アクリレートはＳｉに結合された水素原子を、側鎖を形成する化合物中の不飽和基と反応させて調製されるので、該化合物を用いる割合に応じて側鎖量を代えることができる。また、側鎖量が異なるものの混合物を調製することができる。例えばａ＝ｂ＝ｃ＝１のものが５０モル％でａ＝１、ｂ＝ｃ＝２のものが５０モル％の混合物を作れ、全体として、ａ＝１、ｂ＝ｃ＝１．５であるようにすることができる。

【００１０】

ｅは２～８の整数であり、好ましくは２～４である。

【００１１】

R^1は下記式（２）で表される基であり、

$$-(C_4H_8O)_f(C_3H_6O)_g(C_2H_4O)_h(CH_2O)_iR^3 \quad (2)$$

ｆ、ｇ、ｈ及びｉはR^1の分子量が３０～３０００、好ましくは１００～１０００となる範囲において、それぞれ独立に、０～１００、好ましくは１～２０の整数である。式（２）における各オキシアルキレン繰り返し単位の配列はランダムでよい。

【００１２】

R^3は、炭素数１～１０の飽和もしくは不飽和の炭化水素基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基等があげられる。特に好ましくはメチル基、エチル基である。

【００１３】

このようなR^1として好ましい例としては下記式のものが挙げられ、

$$-(C_2H_4O)_nCH_3$$

（ｎは１～１００の整数）

より好ましい例として、下記に示すものが挙げられる。

$$-(C_2H_4O)_pCH_3$$

$$-(C_3H_6O)_pCH_3$$

ｐは２～１０の整数であり、プロピレン基は分岐していてもよい。

【００１４】

R^2は、それぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、メチル基、トリフルオロメチル基のいずれかであり、特に好ましくは水素原子である。

【００１５】

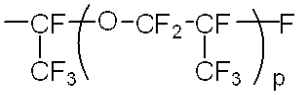
Ｒｆは以下の一般式（３）で表されるパーフルオロポリエーテル残基であり、

$$-CF(X)-\left(O-CF_2-CF(CF_3)\right)_j-\left(O-CF_2-CF_2-CF_2\right)_k-\left(O-CF_2-CF_2\right)_l-\left(O-CF_2\right)_m-F \quad (3)$$

式（３）中、ｊ、ｋ、ｌ及びｍは、Ｒｆの分子量が２００～６０００、好ましくは４００～２０００となる範囲において、それぞれ独立に０～５０、好ましくは２～１５の整数である。また、各繰り返し単位の配列はランダムであってよい。Ｘはフッ素原子もしくはトリフルオロメチル基である。

【００１６】

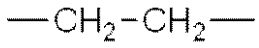
好ましくは、Ｒｆは下記の基である。

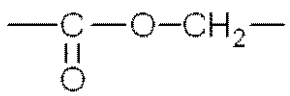


ここでｐは１～３０、好ましくは２～１５、特に好ましくは３～１０の整数である。

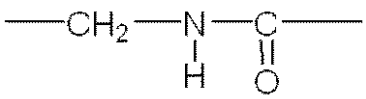
【００１７】

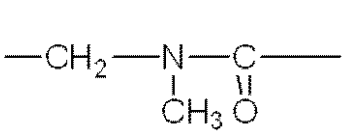
式（１）において、Ｚは２価の有機基である。Ｒｆをエチレン基に連結することができればよく、アクリル基の重合を阻害するようなものでなければ、その構造は特に制限されない。たとえば以下のような例が挙げられる。

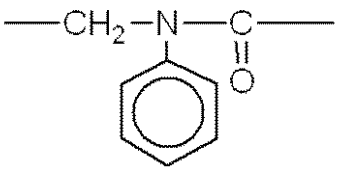


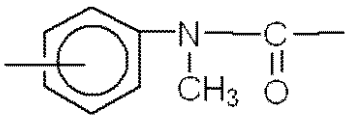


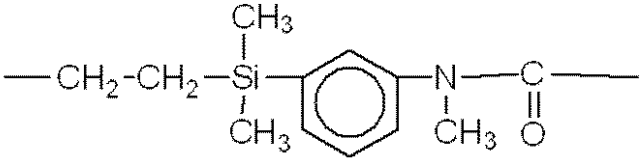




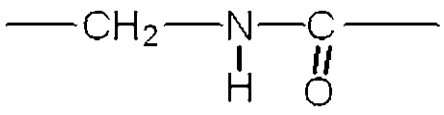








これらの中でも特に

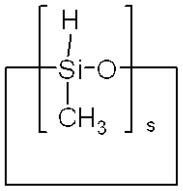


が好ましい。

【００１８】

上記含フッ素アクリレートは、以下の方法で合成することができる。

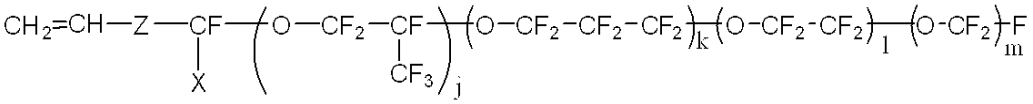
先ず、下記式に示されるような、環状ハイドロジェンシロキサン（４）と、



(4)

(s = 3,4,5)

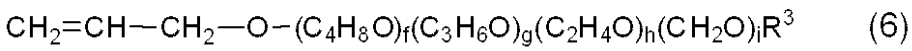
下記含フッ素オレフィン化合物（５）と、



(5)

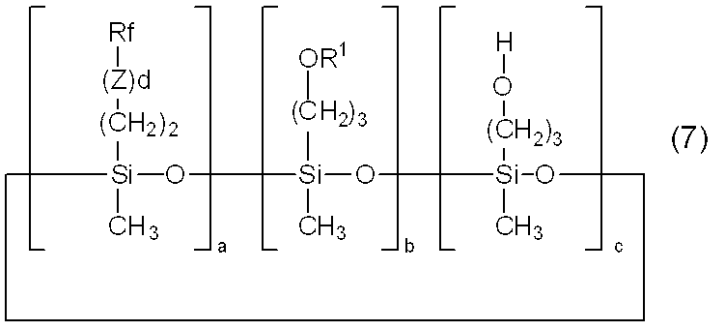
（Ｘ，ｊ、ｋ、ｌ、ｍについては上記のとおりである）

アリル末端ポリエーテル化合物（６）と、



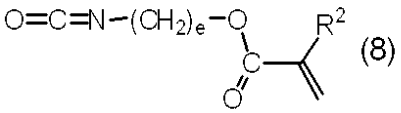
(6)

（ｆ、ｇ、ｈ、ｉについては上記のとおりである）
アリルアルコールとを、公知の白金族金属触媒の存在下で付加反応に付すると、下記（７）に示されるような化合物を合成することができる。



(7)

【００１９】
上記（７）のＯＨ基と、下記化合物（８）



(8)

を反応させることで、上記式（１）の構造を有する化合物が得られる。
【００２０】
化合物（４）に対する（５）、（６）及びアリルアルコールの付加反応は、特にその反応順序は限定されないが、水酸基とSi-H基による縮合を避けるためアリルアルコールの付加反応は、（４）に対する（５）、（６）の付加を行った後に、残存したSi-H基に対して大過剰のアリルアルコール用いて行うのが好適である。或いは、はじめに大過剰量の化合物（４）に対する（５）の付加反応を行った後に未反応の（４）を除去精製し、あるいはカラムクロマトグラフィー等の分離手段により、（４）に対する（５）付加率を目的に一致するように調整してから（６）の付加、アリルアルコールの付加を行うことでより厳密に各成分の平均付加率を制御することもできる。
【００２１】
化合物（７）と（８）の反応は、０～７０℃の温和な条件下で両者を混合することで進

行させることができる。反応の速度は、適切な触媒系、例えば酢酸第1錫、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジオクテート、ジブ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、ジオクチル錫ジアセテート、ジオクタン酸第1錫のようなスズ誘導体、鉄アセチルアセトネートのような鉄誘導体、チタンテトライソプロピレートのようなチタンアルコレート、トリエチルアミンのような第三級アミン、またはＮ－メチルモリホリンを、反応物総重量に対して０．００１～２重量％、好ましくは０．００１～０．５重量％で加えることによって増加させることができる。また必要に応じて各種溶媒で希釈して、反応を行っても良い。

【００２２】

得られる本発明の化合物は、非フッ素系のハードコート組成物に配合して、ハードコート層に防汚性、耐指紋性、撥水性、撥油性を付与するのに有用である。該非フッ素系のハードコート組成物としては、本発明の化合物と混合、硬化可能であれば、いかなるものであっても使用することができる。

【００２３】

好ましくは、該ハードコート組成物の主剤がウレタンアクリレートであるものが使用される。該ウレタンアクリレートとしては、ポリイソシアネートに水酸基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られるもの、ポリイソシアネートと末端ジオールのポリエステルに水酸基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られるもの、ポリオールに過剰のジイソシアネートと反応させて得られるポリイソシアネートに水酸基を有する(メタ)アクリレートを反応させて得られるものが挙げられ、中でも、2－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2－ヒドロキシ－３－アクリロイロキシプロピルメタクリレート、及びペンタエリスリトールトリアクリレートから選ばれる水酸基を有する(メタ)アクリレートと、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、及びジフェニルメタンジイソシアネートから選ばれるポリイソシアネートを反応させたウレタンアクリレート類を含むものへの配合が好適である。

【００２４】

また本発明の化合物を配合するのに好適な他のハードコート組成物としては、その主剤が、１，６－ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（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、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ＥＯ変性トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリス（メタ）アクリロイルオキシエチルフォスフェート、フタル酸水素－(２,２,２－トリ－（メタ）アクリロイルオキシメチル）エチル、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ソルビトールヘキサ（メタ）アクリレート等の２～６官能の（メタ）アクリル化合物、これらの（メタ）アクリル化合物をエチレンオキシド、プロピレンオキシド、エピクロルヒドリン、脂肪酸、アルキル、ウレタン変性品、エポキシ樹脂にアクリル酸を付加させて得られるエポキシアクリレート類、アクリル酸エステル共重合体の側鎖に（メタ）アクリロイル基を導入した共重合体等を含むものが挙げられる。

【００２５】

その他、紫外線や電子線など活性エネルギー線で硬化可能なハードコート材は各社からさまざまなものが市販されている。例えば、荒川化学工業（株）「ビームセット」、大橋化学工業（株）「ユービック」、オリジン電気（株）「UVコート」、カシュー(株)「カシューUV」、JSR(株)「デソライト」、大日精化工業（株）「セイカビーム」、日本合成化学(株)「紫光」、藤倉化成(株)「フジハード」、三菱レイヨン（株）「ダイヤビーム」、武蔵塗料(株)「ウルトラバイン」等などの商品名が挙げられる。また、本発明の化合物を、フッ素系のハードコード組成物に配合することによって、撥水性、撥油性等をさらに増強することができる。

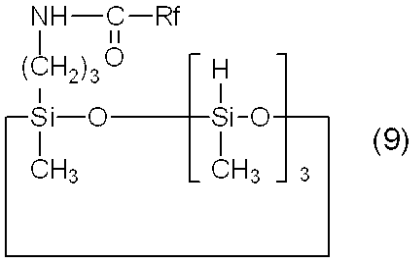
【００２６】
本発明の化合物を配合してハードコート組成物を硬化させることで、コーティングに防汚、撥水、撥油性、耐指紋性を付与しあるいは向上させることが出来、指紋、皮脂、汗などの人脂、化粧品等により汚れ難くなり、汚れが付着した場合であっても拭き取り性に優れる。このため、本発明の化合物は、人体が触れて人脂、化粧品等により汚される可能性のある表面、例えば、光磁気ディスク、ＣＤ・ＬＤ・ＤＶＤ・ブルーレイディスクなどの光ディスク、ホログラム記録などに代表される光記録媒体；メガネレンズ、プリズム、レンズシート、ペリクル膜、偏光板、光学フィルター、レンチキュラーレンズ、フレネルレンズ、反射防止膜、光ファイバーや光カプラーなどの光学部品・光デバイス;ＣＲＴ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、エレクトロルミネッセンスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管（ＶＦＤ）、フィールドエミッシプロジェクションディスプレイ、トナー系ディスプレイ等の各種画面表示機器、特にPC、携帯電話、携帯情報端末、ゲーム機、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラ、自動現金引出し預け入れ装置、現金自動支払機、自動販売機自動車用等のナビゲーション装置、セキュリティーシステム端末等の画像表示装置、及びその操作も行うタッチパネル（タッチセンサー、タッチスクリーン）式画像表示入力装置;携帯電話、携帯情報端末、携帯音楽プレイヤー、携帯ゲーム機、リモートコントローラ、コントローラ、キーボード等、車載装置用パネルスイッチなどの入力装置;携帯電話、携帯情報端末、カメラ、携帯音楽プレイヤー、携帯ゲーム機などの筐体表面;自動車の外装、ピアノ、高級家具、大理石などの塗装及び表面;美術品展示用保護ガラス、ショーウインドー、ショーケース、広告用カバー、フォトスタンド用のカバー、腕時計、自動車用フロントガラス、列車、航空機等の窓ガラス、自動車ヘッドライト、テールランプなどの透明なガラス製または透明なプラスチック製（アクリル、ポリカーボネートなど）部材、各種ミラー部材等に、上に施与される、塗装膜もしくは保護膜を形成するために使用される硬化性組成物の添加剤として有用である。添加量は、ハードコート組成物の固形分１００部に対して、０．１部～１０部の範囲内で、所望する撥油性、組成物の溶解性、硬化条件に応じて、適宜調整される。

【実施例】

【００２７】
以下、実施例を示し、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。

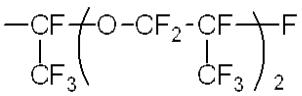
実施例１

乾燥窒素雰囲気下で、還流装置と攪拌装置を備えた１００ｍｌ三口フラスコに下記（９）式で示される含フッ素環状シロキサン５０．０ｇと、



(9)

（式中、Ｒｆは下記の基である。）



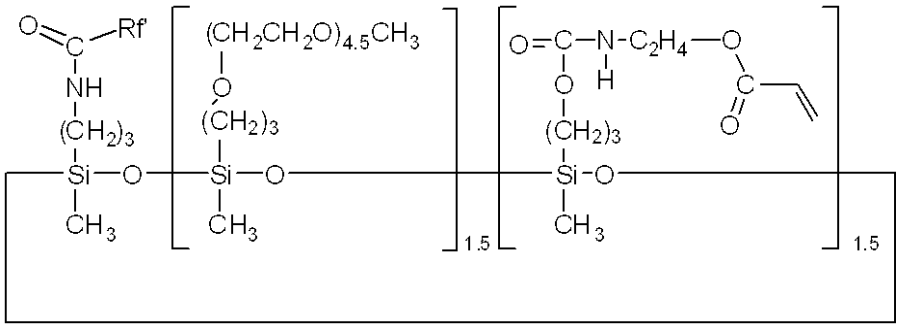
トルエン２０．０ｇを仕込み、攪拌しながら９０℃まで加熱した。ここに、下記（１０）式

$CH_2=CH-CH_2-O-(CH_2CH_2O)_{4.5}CH_3$ (10)

に示されるポリオキシエチレンメチルアリルエーテル２４．８ｇ（ポリオキシエチレン鎖長には分布があり、４．５は平均長さである。）とビニルシロキサン変性塩化白金酸のトルエン溶液０．０１８０ｇ（白金換算で４．４８×１０$^{-8}$ｍｏｌ）の混合溶液を１時間かけて滴下し、９０℃で１２時間攪拌した。

別途、乾燥窒素雰囲気下で還流装置と攪拌装置を備えた１００ｍｌの三口フラスコにアリルアルコール１９．６ｇを仕込み９０℃まで加熱し、ここに、一旦室温まで冷却した前述の反応溶液を３時間かけて滴下した後に、９０℃で１６時間攪拌した。得られた反応溶液は１００℃、６Ｔｏｒｒで２時間処理し未反応のアリルアルコールを除去した。

乾燥空気雰囲気下で得られた化合物６０ｇに対して２－イソシアナトエチルアクリレート１０ｇ、ジオクチル錫ラウレート０．０１ｇを混合し２５℃で１２時間攪拌し下記のような平均組成を有する化合物を得た。該化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{19}Ｆ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフトを以下に示す。



（Ｒｆは上記のとおり）

【００２８】

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

（測定装置：日本電子製　ＪＭＮ－ＬＡ３００Ｗ、溶媒ＣＤＣｌ$_3$）

シフト（ＴＭＳ基準）	
0～0.2ppm	-Si-$\underline{CH_3}$ 12H
0.4～0.6ppm	-Si-$\underline{CH_2}$-CH_2- 8H
1.5～1.7ppm	-Si-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2-O- 6H -Si-CH_2-$\underline{CH_2}$-CH_2-NH- 2H
2.2～2.3ppm	-CF(CF_3)-CO-$\underline{NH}$- 1H
3.3～3.7ppm	-Si-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-O-CH_2- 3H -Si-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-NH- 2H -NH-$\underline{CH_2}$-CH_2-O- 3H -Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-$\underline{(C_2H_4O)_{4.5}}$-$CH_3$ 31.5H
4.0～4.1ppm	-Si-CH_2-CH_2-$\underline{CH_2}$-O-CONH- 3H
4.2～4.3ppm	-NH-CH_2-$\underline{CH_2}$-O- 3H
4.8～5.4ppm	-Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CONH- 1.5H
5.8～6.4ppm	-$\underline{CH}$=CH_2 4.5H

【００２９】

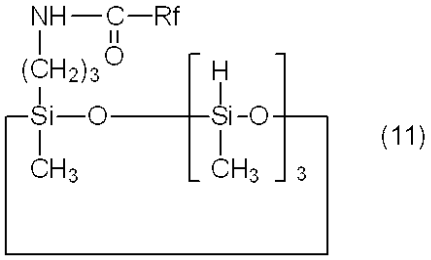
^{19}Ｆ－ＮＭＲのケミカルシフト

シフト（F-11基準）	
-145.6ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)- CO-NH- 1F
-132.7ppm	-CF(CF_3)-CO-NH- 1F
-130ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O- 2F
-86～-79ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O-CF(CF_3)CF_2-O-CF(CF_3)- CO-NH- 13F

【００３０】

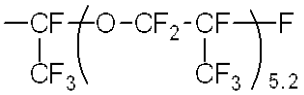
実施例２

乾燥窒素雰囲気下で、還流装置と撹拌装置を備えた１００ｍｌの三口フラスコに、下記（１１）式に示される含フッ素環状シロキサン５０．０ｇと、



(11)

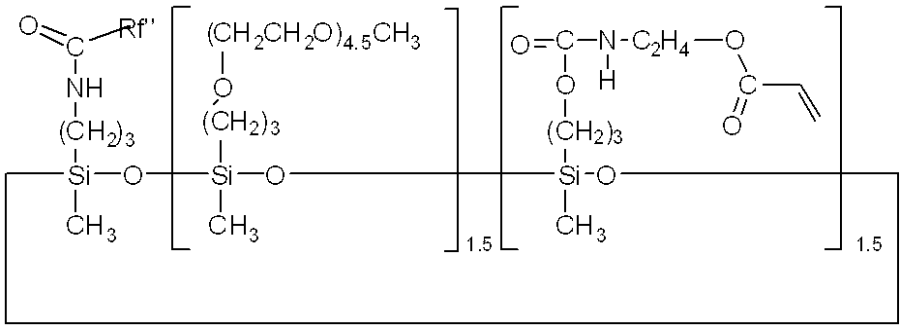
（但し、Ｒｆは下記の基であり、繰返し単位の数に分布があり、その平均値が５．２である。）



トルエン２０．０ｇを仕込み、撹拌しながら９０℃まで加熱した。ここに上記（１０）式のポリオキシエチレンメチルアリルエーテル９．７５ｇとビニルシロキサン変性塩化白金酸のトルエン溶液０．０１１０ｇ（白金換算で２．７３×１０$^{-8}$ｍｏｌ）の混合溶液を１時間かけて滴下し、９０℃で１２時間撹拌した。

別途、乾燥窒素雰囲気下で還流装置と撹拌装置を備えた１００ｍｌ三口フラスコに、アリルアルコール１６．９ｇを仕込み９０℃まで加熱し、ここに一旦室温まで冷却した前述の反応溶液を３時間かけて滴下した後に、９０℃で１６時間撹拌した。得られた反応溶液は１００℃、６Ｔｏｒｒで２時間処理し未反応のアリルアルコールを除去した。

乾燥空気雰囲気下で得られた化合物６０．０ｇに対して２‐イソシアナトエチルアクリレート７．０１ｇ、ジオクチル錫ラウレート０．０１０ｇを混合し２５℃で１２時間撹拌し、下記のような平均組成を有する化合物を得た。



【００３１】

^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルのケミカルシフト

（測定装置：日本電子製　ＪＭＮ－ＬＡ３００Ｗ、溶媒ＣＤＣｌ$_3$）

シフト（ＴＭＳ基準）	
0～0.2ppm	-Si-CH_3　12H
0.4～0.6ppm	-Si-CH_2-CH_2-　8H
1.5～1.7ppm	-Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-　6H -Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-　2H
2.2～2.3ppm	-CF(CF_3)-CO-NH-　1H
3.3～3.7ppm	-Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CH_2-　3H -Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH-　2H -NH-CH_2-CH_2-O-　3H -Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-$(C_2H_4O)_{4.5}$-CH_3　31.5H
4.0～4.1ppm	-Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CONH-　3H
4.2～4.3ppm	-NH-CH_2-CH_2-O-　3H
4.8～5.4ppm	-Si-CH_2-CH_2-CH_2-O-CONH-　1.5H
5.8～6.4ppm	-CH=CH_2　4.5H

【００３２】

^{19}Ｆ－ＮＭＲのケミカルシフト

シフト（F-11基準）	
-145.6ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O-[CF(CF_3)CF_2-O]$_{4.2}$-CF(CF_3)-　CO-NH-　4.2F
-132.7ppm	-CF(CF_3)-CO-NH-　1F
-130ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O-　2F
-86～-79ppm	$CF_3CF_2CF_2$-O-[CF(CF_3)CF_2-O]$_{4.2}$-CF(CF_3)-　CO-NH-　29F

【００３３】

比較例１

乾燥空気存在下で、還流装置とメカニカルスターラーを備えた２００ｍｌ三口フラスコ中に２－イソシアネートエチルメタクリレート１５．５ｇとジオクチル錫ラウレート０．００５ｇを仕込み、パーフルオロポリエーテルジオール（ソルベイ・ソレクシス社製、商品名、ＦＯＭＢＬＩＮ　Ｄ２０００、平均分子量２０００）１００ｇを５０℃で１時間かけて滴下した。滴下了後５０℃で５時間攪拌した。反応物のIRスペクトルからは２３００ｃｍ$^{-1}$に現れる－Ｎ＝Ｃ＝Ｏ基由来のピークが消失しており、両末端にメタクリル基を有するパーフルオロポリエーテルジオールが得られた。

【００３４】

実施例１、２及び比較例１の化合物各０．５ｇを、下記の各種溶媒１０ｇと混合しその溶解性を目視にて調べた結果を表１に示す。表１において、○は透明な溶液になったことを、×はそれ以外であったことを示す。

【００３５】

【表１】

溶媒	実施例１	実施例２	比較例１
メタノール	○	○	×
エタノール	○	○	×
THF	○	○	×
酢酸エチル	○	○	×
アセトン	○	○	×
PGMEA	○	○	×
DMSO	×	×	×
ＨＦＣＦ－２２５	○	○	○

可溶…○、不溶…×

表１に示すように、実施例の化合物は、従来の含フッ素アクリレートに比べて、多くの非フッ素化溶媒に溶解する。

【００３６】

ハードコート組成物における評価

実施例１及び２の化合物を、夫々、非フッ素系ウレタンアクリレート系ハードコート（ウルトラバインクリヤー　ＵＶ７２０ＫＦ、武蔵の塗料株式会社製）と、希釈剤（ウルトラバインクリヤシンナーＺ　２７０９５、武蔵の塗料株式会社製）と、以下の組成で配合した溶液を調製した。なお、ブランクとして、何も添加剤を含まない溶液も調製した。

武蔵塗料株式会社製　ウルトラバインクリヤーUV720KF	100質量部
武蔵塗料株式会社製　ウルトラバインシンナーZ 27095	100質量部
添加剤（実施例１または２の化合物）	3質量部

各溶液をガラス板上にスピンコートし、コンベア型紫外線照射装置において１．６Ｊ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射して、硬化膜を形成し、その外観を目視により評価した。また、接触角計（協和界面科学社製）を用いて、水接触角、オレイン酸接触角を測定した。なお、比較例１の化合物は、溶解性が悪く溶液にならなかったため、評価できなかった。

【００３７】

表２に、それぞれのハードコート処理表面の特性を示す。マジックはじき性は、ゼブラ株式会社製油性マーカー、ハイマッキーで、表面に線を引いた場合の、インキのはじかれ具合を目視で評価した。指紋拭取り性は、表面に人差し指を押し当てて指紋を付着させた後にティッシュペーパーで拭きその拭きとり性を目視で評価した。

【００３８】

【表２】

添加物	無し	実施例１の化合物	実施例２の化合物
外観	無色透明	無色透明	無色透明
水接触角[°]	91	97	107
オレイン酸接触角[°]	44	66	72
マジックはじき性	はじかない	はじく	よくはじく
指紋拭取り性	拭取りにくい	容易に拭取れる	容易に拭取れる

【産業上の利用可能性】

【００３９】

以上示したように、本発明の化合物は、非フッ素化有機化合物との相溶性にも優れるため、ガラス、樹脂、フィルム、紙、金属、陶器、木材などへの表面ハードコート用組成物、印刷物表面の保護膜用組成物、塗装用組成物などへの配合物として有用である。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開２０１０－１３８１１２（ＪＰ，Ａ）
特開２００７－１４５８８４（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０３２９０４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｆ　　７／２１
Ｃ０９Ｄ　　４／０２
Ｃ０９Ｄ　１８３／０６
Ｃ０９Ｄ　１８３／０８
ＣＡ／ＲＥＧＩＳＴＲＹ（ＳＴＮ）