I851733

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本　**(11)證書號數：TW I851733 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 08 月 11 日

(21)申請案號：109118741　(22)申請日： 中華民國 109 (2020) 年 06 月 04 日

(51)Int. Cl.：　*C09D171/00 (2006.01)*　*C09D4/00 (2006.01)*

C09D5/16 (2006.01)　*C09K3/18 (2006.01)*

(30)優先權：2019/06/11　日本　2019-108326

(71)申請人：日商信越化學工業股份有限公司 (日本) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.　(JP)
日本

(72)發明人：坂野安則 SAKANO, YASUNORI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW　201741433A　CN　104945615A

JP　2017-2216A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：12 項　圖式數：0　共 95 頁

(54)名稱

含氟硬化性組成物及物品

(57)摘要

本發明之含氟硬化性組成物可形成防汙性、撥水性優異、具有低動摩擦係數之硬化被膜，該含氟硬化性組成物係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在 1 分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在 1 分子之各末端具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基，且 1 分子中平均具有 4~10 個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於 1 分子中平均具有 2 個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成，相對於成分(C) 100 質量份，成分(A)與成分(B)之調配量合計為 0.05~ 50 質量份，且相對於成分(B) 100 質量份，成分(A)之調配量為 1~100 質量份。

專利案號：109118741

公告本

I851733

【發明摘要】

【中文發明名稱】

含氟硬化性組成物及物品

【中文】

本發明之含氟硬化性組成物可形成防汙性、撥水性優異、具有低動摩擦係數之硬化被膜，該含氟硬化性組成物係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成，相對於成分(C) 100質量份，成分(A)與成分(B)之調配量合計為0.05~50質量份，且相對於成分(B) 100質量份，成分(A)之調配量為1~100質量份。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

含氟硬化性組成物及物品

【技術領域】

【0001】本發明有關可賦予防汙性、滑動性優異之硬化被膜的含氟硬化性組成物及於表面具有該組成物的硬化被膜之物品。

【先前技術】

【0002】以往，作為保護樹脂成形體等的表面之手段，一般廣泛使用硬塗覆處理。該等係於成形體表面形成硬質之硬化樹脂層(硬塗層)，而難以損傷者。作為構成硬塗層之材料，大多使用熱硬化性樹脂或紫外線或電子束硬化型樹脂等之利用活性能量線之硬化性組成物。

【0003】另一方面，伴隨樹脂成形品之利用領域擴大或高附加價值之潮流，對於硬化樹脂層(硬塗層)之高機能化期望提高，作為其一，要求對硬塗層賦予防汙性。此係藉由對硬塗層表面賦予撥水性、撥油性等之性質，而難以髒汙或即使髒汙亦可容易去除者，

【0004】作為對硬塗層賦予防汙性之方法，雖廣泛使用於一旦形成之硬塗層表面塗佈或固著含氟防汙劑之方法，但亦針對將含氟硬化性成分添加於硬化前之硬化性樹脂組成物，使其塗佈硬化，而同時進行硬塗層形成與防汙

性賦予之方法進行檢討。例如於日本特開平6-211945號公報(專利文獻1)中，揭示於丙烯酸系之硬化性樹脂組成物中添加丙烯酸氟烷酯並使之硬化而製造經賦予防汙性之硬塗層。

【0005】近幾年來，如此之調配有含氟丙烯酸化合物之防汙性優異的活性能量線硬化性組成物用途日益擴大，而被要求新的機能。

【0006】因如此大幅擴大用途範圍而於硬塗覆尤其是大型顯示器表面之防汙處理、智慧型手機或平板電腦等之攜帶用資訊設備之顯示器或框體之表面處理中，對於以撥水性為代表之防汙性能、以平滑性為代表之耐磨耗性要求更高之性能。對應於該等要求之一個手段係將氟改性高的成分排列於表面。然而，若以單一構造之含氟丙烯酸化合物增加氟含有率，則對於未經氟化之硬塗覆劑之其他成分的溶解性降低，而於塗佈表面發生缺損等之因不均一部份所致之部分塗佈不良或柚皮狀之全面塗佈不良。

又作為與本發明相關之先前技術與上述文獻一起舉例有下述文獻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻1] 日本特開平6-211945號公報

[專利文獻2] 日本特開2010-53114號公報

[專利文獻3] 日本特開2010-138112號公報

[專利文獻4] 日本特開2010-285501號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】本發明係鑒於上述情況而完成者，目的在於具有穩定溶解性，硬化後具有高的防汙性及高平滑性之含氟硬化性組成物，以及於表面具有該組成物之硬化被膜之物品。

[用以解決課題之手段]

【0009】本發明人等對於作為可對此等硬化性樹脂組成物賦予防汙性之氟化合物已進行各種開發，例如提案有於日本特開2010-53114號公報(專利文獻2)、日本特開2010-138112號公報(專利文獻3)、日本特開2010-285501號公報(專利文獻4)中所示之光可硬化之氟化合物。提高該等防汙特性、平滑性時可考慮增加化合物中之氟成分含有率之方法。然而，如上述以單一構造之含氟丙烯酸化合物提高對非氟成分之仍解性之情況，不易引起氟成分朝塗佈表面之濃縮，結果會有難以展現防汙性能之情況。

因此，本發明人進一步重複檢討之結果，發現下述之含氟硬化性組成物可形成防汙性、撥水性優異、具有低動摩擦係數之硬化被膜，因而完成本發明，該含氟硬化性組成物係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端

具有三氟甲基，於另一末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成，相對於成分(C) 100質量份，成分(A)與成分(B)之調配量合計為0.05~50質量份，且相對於成分(B) 100質量份，成分(A)之調配量為1~100質量份。

【0010】因此，本發明提供下述之含氟硬化性組成物及於表面具有該組成物之硬化被膜之物品。

[1]

一種含氟硬化性組成物，其係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成，相對於成分(C) 100質量份，成分(A)與成分(B)之調配量合計為0.05~50質量份，且相對於成分(B) 100質量份，成分(A)之調配量為1~100質量份。

[2]

如[1]之含氟硬化性組成物，其進而含有光聚合起始劑(D)。

[3]

如[1]或[2]之含氟硬化性組成物，其中成分(A)係以下述通式(1)表示之含氟丙烯酸化合物，

$$Rf^A-Z^1-Q^1[X^1]_a \qquad (1)$$

(式中，Rf^A係未與Z^1鍵結之側的末端為三氟甲基的1價全氟聚醚基，Z^1係由可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之碳數1~20之2價烴基所成之連結基，其間亦可含有環狀構造，與碳原子鍵結之氫原子之一部分可經氟原子取代，Q^1係至少包含(a+1)個矽原子之(a+1)價連結基，亦可成為環狀構造，a為2~5之整數，X^1獨立為可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基)。

[4]

如[1]至[3]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(B)係以下述通式(2)表示之含氟丙烯酸化合物，

【化1】

$$\left[R^2O\text{-}Z^2\text{-}\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\right]_a\text{-}Q^1\text{-}Z^1\text{-}Rf^B\text{-}Z^1\text{-}Q^1\text{-}\left[CH_2\text{-}\underset{\displaystyle R^1}{\underset{|}{CH}}\text{-}Z^2\text{-}OR^2\right]_a \qquad (2)$$

(式中，Rf^B為2價全氟聚醚基，Z^1獨立為由可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之碳數1~20之2價烴基所成之連結基，其間亦可含有環狀構造，與碳原子鍵結之氫原子之一部分可經氟原子取代，Q^1獨立為至

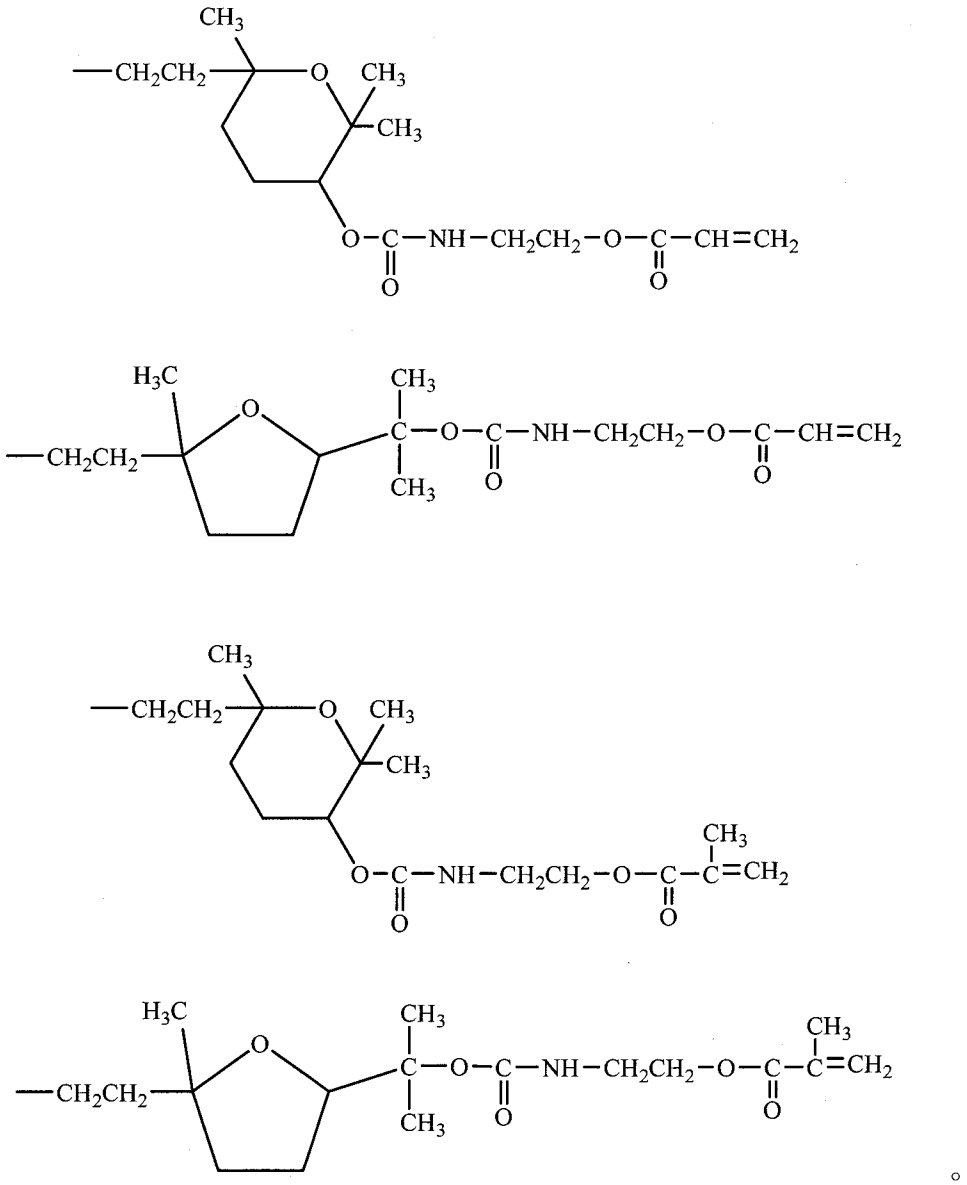
少包含(a+1)個矽原子之(a+1)價連結基，亦可成為環狀構造，a為2~5之整數，Z^2分別獨立為可含有氧原子及/或氮原子之碳數1~100之2價烴基，其間亦可含有環狀構造，R^1獨立為氫原子或碳數1~8之1價烴基，R^2獨立為氫原子或可含有氧原子及/或氮原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基，但R^2於1分子中之各末端具有2個以上，且1分子中平均具有4~10個前述1價有機基)。

[5]

如[3]或[4]之含氟硬化性組成物，其中成分(A)中，通式(1)之X^1係以下述任一者表示者，

$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2]_3$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]_3$

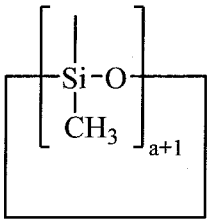
【化２】

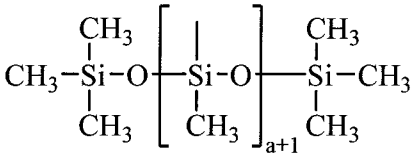


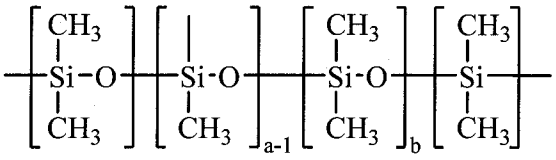
[6]

如[3]至[5]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(A)中，通式(1)之Q^1係下述任一者所示者，

【化３】





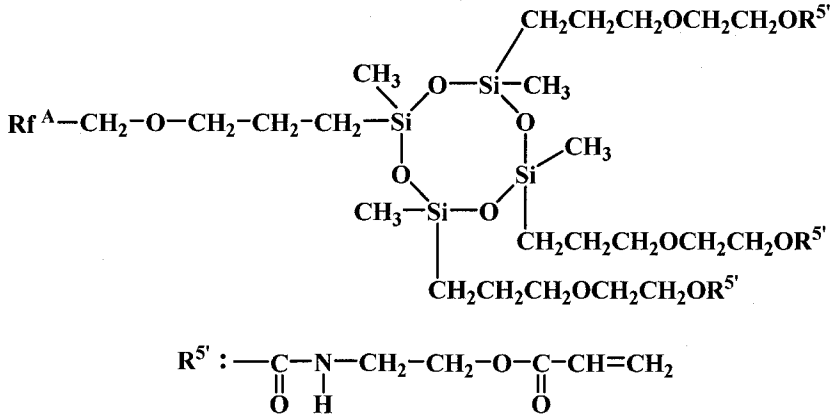


(式中，a為2~5之整數，b為1~5之整數)。

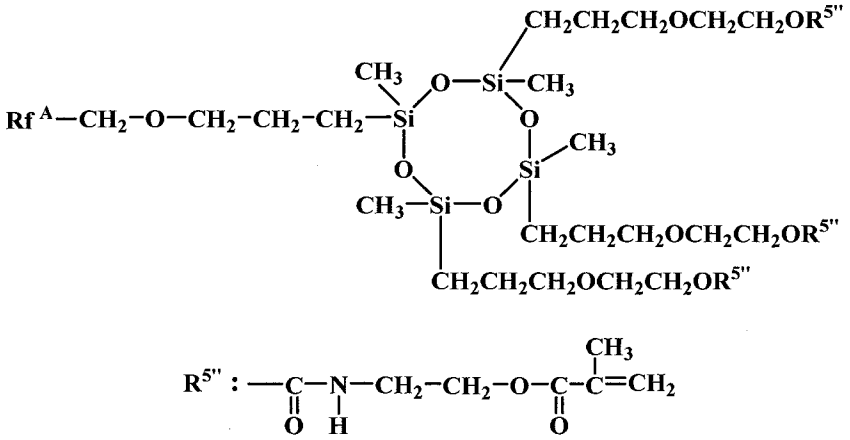
[7]

如[3]至[6]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(A)中，以通式(1)表示之含氟丙烯酸化合物係選自下述式表示之化合物者，

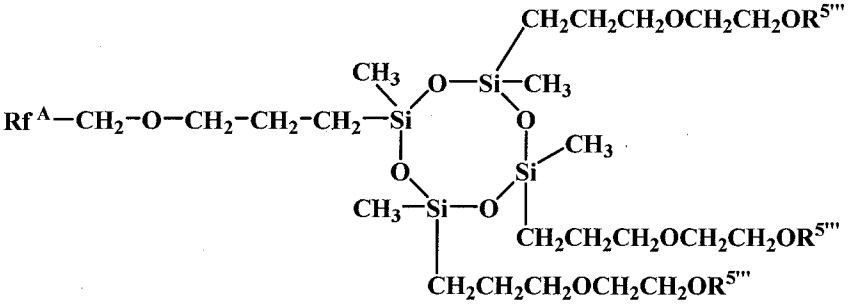
【化４】

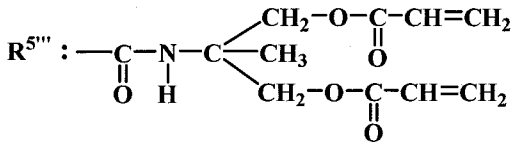


【化 5】

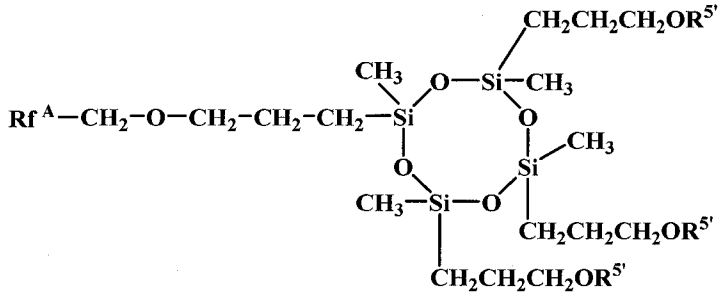


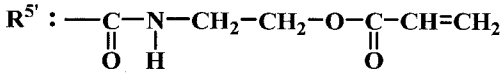
【化 6】



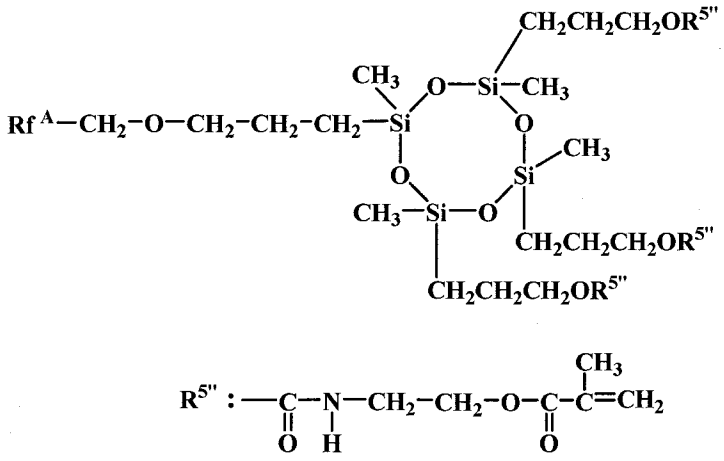


【化 7】

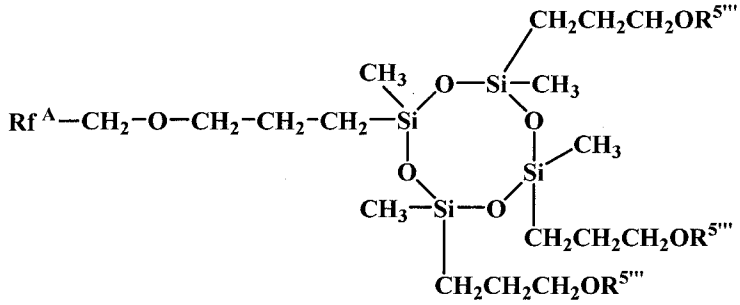


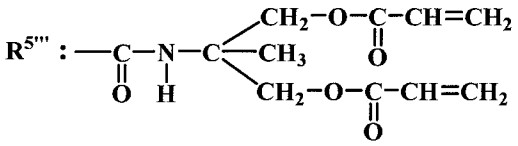


【化８】

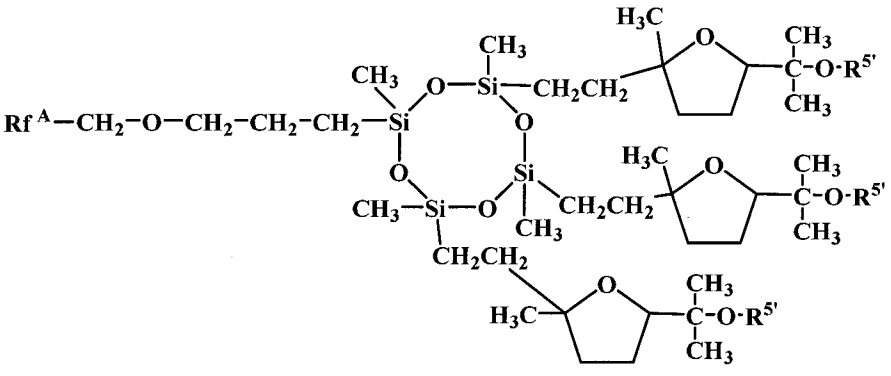


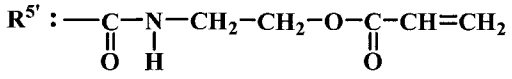
【化９】



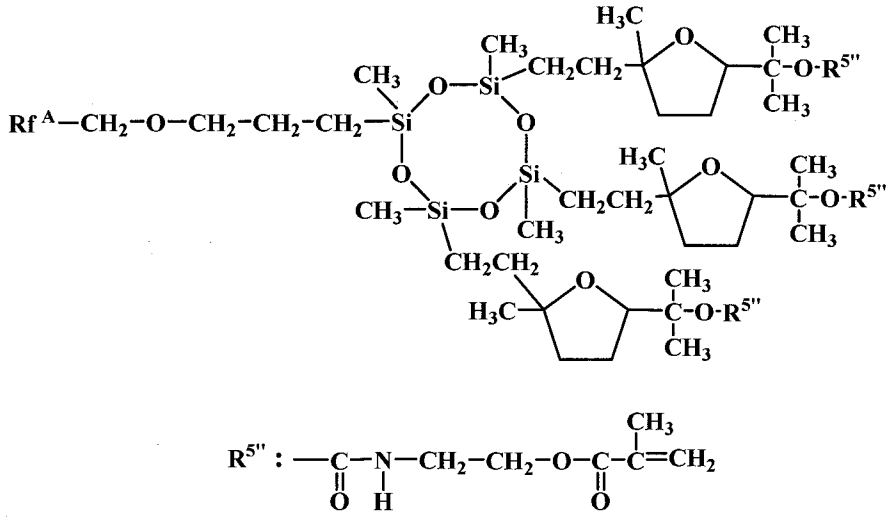


【化１０】

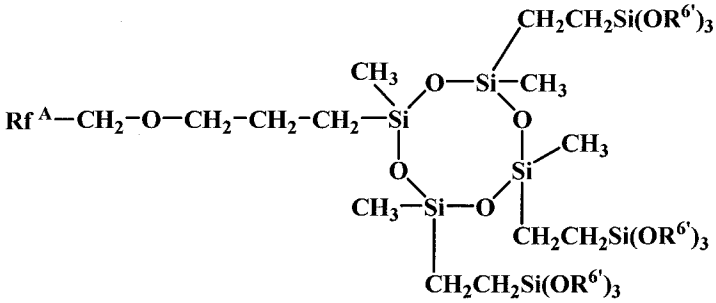


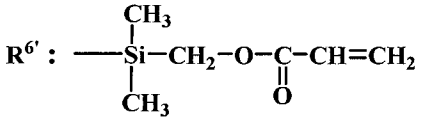


【化１１】

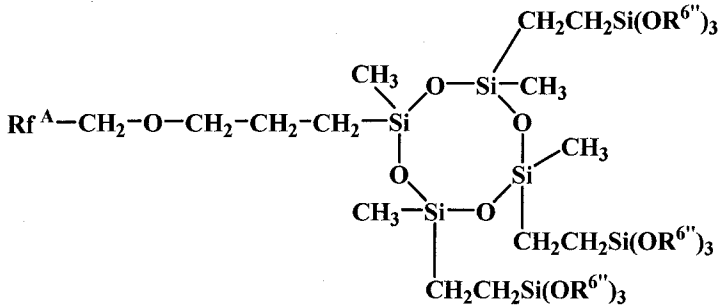


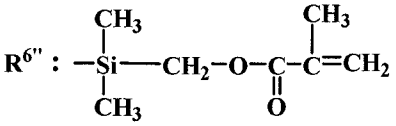
【化１２】





【化１３】





（式中，Rf^A與前述相同）。

[8]

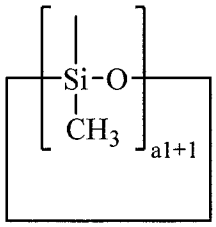
如[4]至[7]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，通式(2)之Z^1係以下述式之任一者表示者，

$-CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 。

[9]

如[4]至[8]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，通式(2)之Q^1係以下述式表示者，

【化１４】

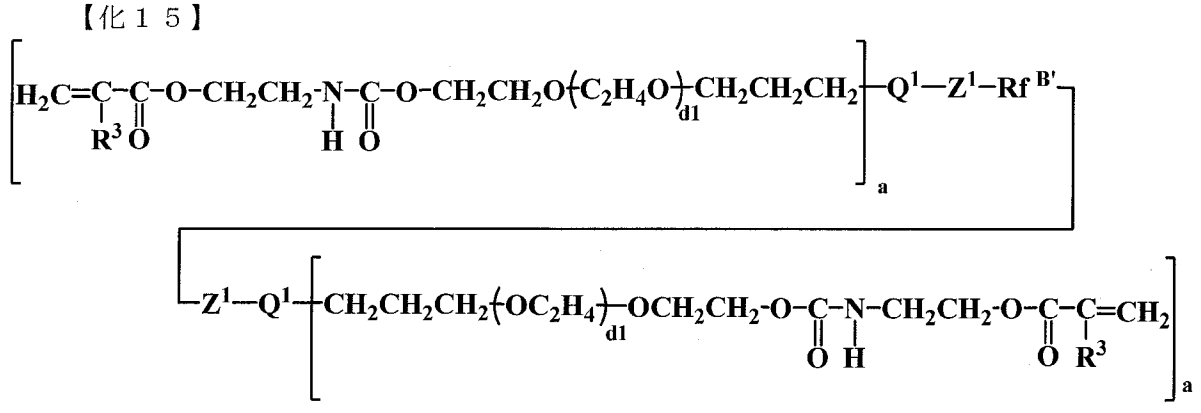


(式中，a1為2或3)。

[10]

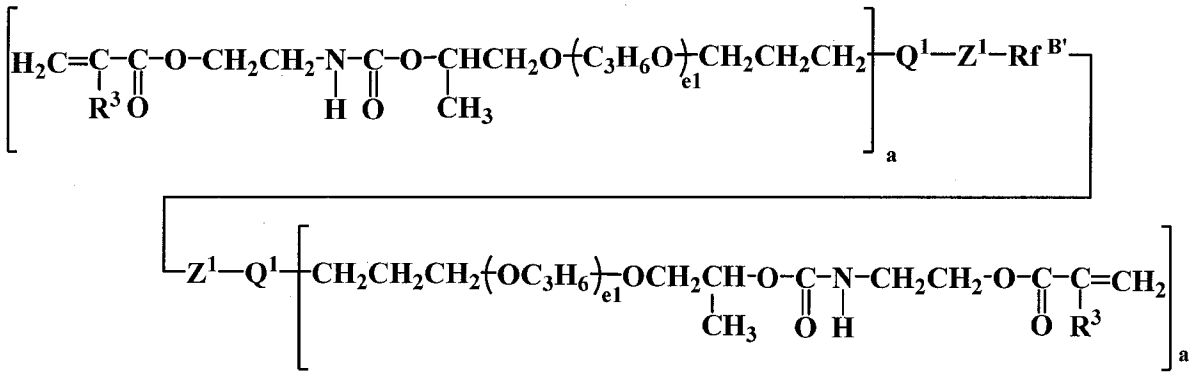
如[4]至[9]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，以通式(2)表示之含氟丙烯酸化合物係以下述式(3)或(4)表示之含氟丙烯酸化合物，

【化１５】



(3)

【化１６】



(4)

(式中，Z^1、Q^1、a係如上述，$Rf^{B'}$為$-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n-CF_2-$，m為1~200之整數，n為1~170之整數，m+n為6~201之整數，$-(CF_2O)-$與$-(CF_2CF_2O)-$之排列為無規，R^3為氫原子或甲基，d1、e1為0~10之整數)。

[11]

如[1]至[10]中任一項之含氟硬化性組成物，其中成分(C)之非氟化丙烯酸化合物係1分子中具有2個以上(甲基)丙烯醯基且不具有胺基甲酸酯鍵之多官能丙烯酸化合物，或該多官能丙烯酸化合物與脂肪族聚異氰酸酯與具有羥基之丙烯酸化合物反應所得之1分子中具有3個以上(甲基)丙烯醯基之多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，或包含2種以上之前述多官能丙烯酸化合物與多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類之丙烯酸化合物之混合物。

[12]

一種物品，其表面具有如[1]至[11]中任一項之含氟硬化性組成物之硬化被膜。

[發明效果]

【0011】本發明之含氟硬化性組成物塗佈時具有穩定之溶解性，可賦予具有高防汙性、汙漬擦拭性、平滑性之硬化表面。

【實施方式】

【0012】本發明之含氟硬化性組成物係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成。

【0013】本發明中，所謂「丙烯酸化合物」係具有丙烯醯基、甲基丙烯醯基之化合物的總稱，且所謂「(甲基)丙烯醯基」表示丙烯醯基及甲基丙烯醯基之一者或兩者，所謂「(甲基)丙烯酸」表示丙烯酸及甲基丙烯酸之一者或兩者，所謂「(甲基)丙烯酸酯」表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之一者或兩者。

【0014】又，本發明中，成分(A)、(B)、(C)之各成分並無必要各為單一化合物，例如考慮調配中之質量之情

況，與成分(A)、(B)、(C)之各條件一致之複數化合物之混合物的調配量之合計分別作為各成分量予以考慮即可。

【0015】

[成分(A)]

本發明之含氟硬化性組成物中之第一必要成分的成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端(即分子鏈之單末端)具有2個以上，較佳2~15個，更佳2~9個(甲基)丙烯醯基之化合物所成。

【0016】作為此等化合物，可例示例如以下述通式(1)表示之含氟丙烯酸化合物，

$$Rf^A-Z^1-Q^1[X^1]_a \qquad (1)$$

【0017】上述式(1)中，Rf^A係未與Z^1鍵結之側的末端為三氟甲基的1價全氟聚醚基，可以Rf^1-O-Rf^2-CF_2-表示。

【0018】此處，Rf^1係未與氧原子鍵結之側的末端為三氟甲基之可含氧原子之碳數1~10之全氟烷基，較佳為以CF_3-Z^1-(Z^1為單鍵或可含氧原子之碳數1~10之全氟伸烷基)表示之基。作為Rf^1具體舉例為

CF_3-
CF_3CF_2-
CF_3CF_2-
$CF_3CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2-$
$CF_3OCF_2CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2OCF_2CF_2CF_2-$
$CF_3OCF_2CF_2CF_2-$
$CF_3OCF_2CF_2CF_2CF_2-$
$CF_3OCF(CF_3)CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2-$
$(CF_3)_2CFOCF_2CF_2-$
$CF_3CF_2OCF_2CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2-$
$(CF_3)_2CFCF_2OCF_2CF_2-$
$CF_3CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$ ，

該等中特佳為CF_3-。

【0019】且Rf^2為以下之4種重複單位中，

$-CF_2O-$
$-CF_2CF_2O-$
$-CF_2CF_2CF_2O-$
$-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$

1種或複數種以無規排列之分子量600~20,000，較佳1,200~10,000之2價全氟聚醚基，該分子量係自基於^{1}H-NMR及^{19}F-NMR之末端構造與主鏈構造之比例算出之數平均分子量。作為Rf^2之較佳者，可例示如下者。又，下述構造中，左側之鍵結鍵與O鍵結，右側之鍵結鍵與CF_2鍵結。

$-(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n-$

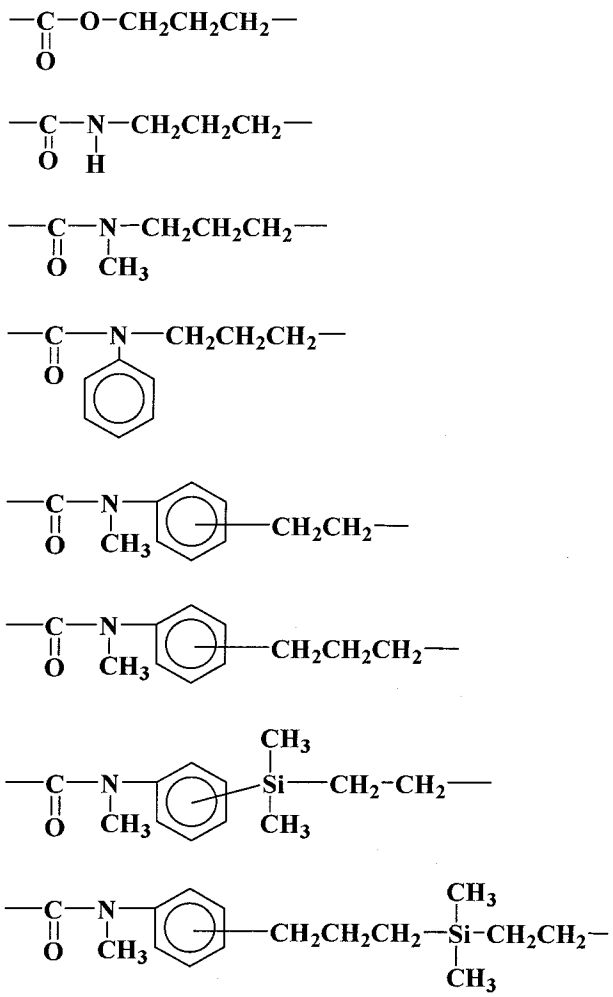
【0020】各重複單位之排列為無規，m為1~200之整數，較佳為6~50之整數，n為1~170之整數，較佳為6~50之整數，m+n為6~201之整數，較佳為12~100之整數，m、n

及m+n之值小於該等時，對硬化被膜賦予防汙性之效果變小，大於該等時，與非氟化成分之相溶性變差，成為塗佈液混濁或塗佈不良之原因。該等m及n之值亦可具有分佈，具有分佈之情況，自^{19}F-NMR等求出之m+n之值以數平均計較佳滿足上述範圍。

【0021】上述式(1)中，Z^1為由可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之碳數1~20之2價烴基所成之連結基，其間亦可含有環狀構造，與碳原子鍵結之氫原子之一部分可經氟原子取代。作為此等Z^1，作為適當之構造，舉例為以下所示構造。又，下述構造中，左側鍵結鍵與Rf^A鍵結，右側之鍵結鍵與Q^1鍵結。

－CH_2CH_2－
－$CH_2CH_2CH_2$－
－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－
－$CH_2OCH_2CH_2$－
－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－

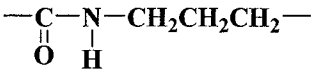
【化１７】



【0022】該等中，特佳為

－CH_2CH_2－
－$CH_2CH_2CH_2$－
－$CH_2CH_2CH_2CH_2$－
－$CH_2OCH_2CH_2$－
－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－

【化１８】



。

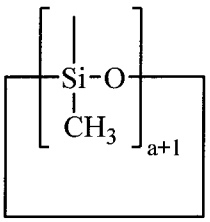
【0023】上述式(1)中，a獨立為2~5之整數，較佳為2~4之整數，更佳為2或3。a未達2時，對於成分(C)之溶解性降低，有引起塗佈液不均一化或塗膜缺損之情況，大於5時與(B)成分之相溶性變得過高，與單獨調配(B)成分且

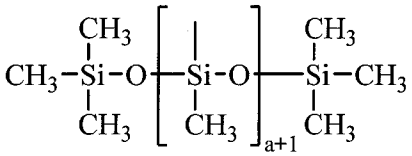
未調配(A)成分之情況比較，有無法獲得表面特性優異性之情況。

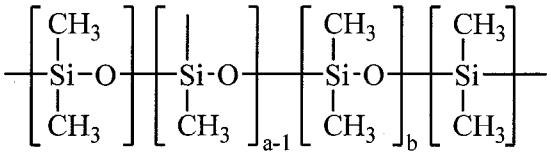
【0024】上述式(1)中，Q^1係至少包含(a+1)個矽原子之(a+1)價連結基，亦可成為環狀構造。作為此等Q^1之較佳者，舉例為分別具有(a+1)個Si原子之矽氧烷構造、非取代或鹵素取代之矽伸烷基、由矽伸烷基或該等之2種以上組合而成之(a+1)價連結基。此時，(a+1)個鍵結鍵較佳分別具有(a+1)個Si原子。作為特佳之構造具體例示下述構造。

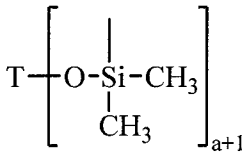
但，下述構造中，a與上述式(1)之a相同。且，b為1~5之整數，較佳為1~3之整數。各單位之排列為無規，(a+1)個各單位等之鍵結鍵與Z^1及[ ]所括弧之a個X^1之任一基鍵結。

【化１９】





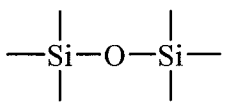


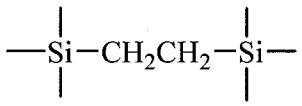


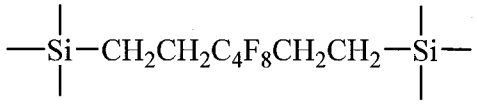
【0025】此處，T為(a+1)價之連結基，例如例示以下者。

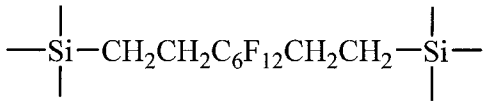
【化２０】





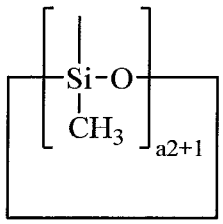






【0026】該等中，特佳為以下者。

【化２１】

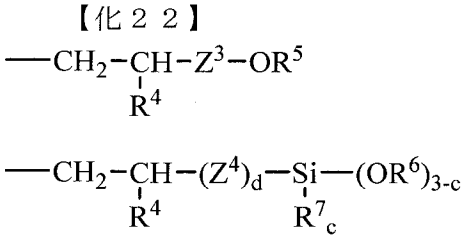


(式中，a為2~4之整數)。

【0027】上述式(1)中，X^1獨立為可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之較佳具有1~3個(甲基)丙烯醯基之1價有機基。

【0028】作為X^1，若為可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之具有(甲基)丙烯醯基者，則未特別限定，但特佳為下述式表示者。

【化２２】



(式中，R^4為氫原子或甲基，Z^3為可含有氧原子及/或氮原子之碳數1~20之2價烴基，其間亦可含有環狀構造。R^5為可含有氧原子及/或氮原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基。Z^4為碳數1~6之2價烴基，d為0或1。R^6分別獨立為具有二有機伸矽烷基與(甲基)丙烯醯基之1價有機基，R^7為碳數1~6之1價烴基，c為0或1)。

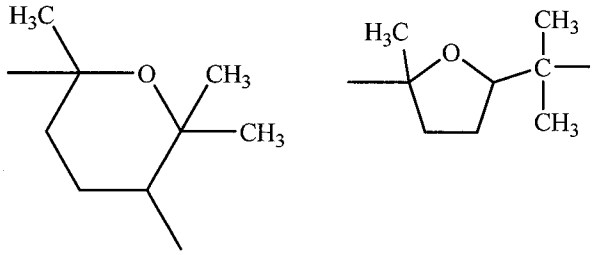
【0029】此處，R^4為氫原子或甲基，較佳為氫原子。

【0030】Z^3為可含有氧原子及/或氮原子之碳數1~20，較佳1~10之2價烴基，其間亦可含有環狀構造。作為

Z^3之較佳構造，可舉例以下者。又，下述構造中，左側之鍵結鍵與CHR^4鍵結，右側之鍵結鍵與OR^5鍵結。

－CH_2－
－$CH_2OCH_2CH_2$－

【化23】



【0031】R^5為可含有氧原子及/或氮原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基。作為1價有機基，較佳為於末端具有至少1個，較佳1或2個(甲基)丙烯醯基之基。又，構造其間亦可具有醯胺鍵、醚鍵、酯鍵等。作為此等構造，可舉例為以下者。

－C（＝O）CH＝CH_2
－C（＝O）C（CH_3）＝CH_2
－C（＝O）NHCH_2CH_2OC（＝O）CH＝CH_2
－C（＝O）NHCH_2CH_2OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2
－C（＝O）NH$CH_2CH_2OCH_2CH_2$OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2
－C（＝O）NHC（CH_3）［CH_2OC（＝O）CH＝CH_2］$_2$
－C（＝O）NHC（CH_3）［CH_2CH_2OC（＝O）CH＝CH_2］$_2$

該等中，特別適宜者為以下者。

－C（＝O）NHCH_2CH_2OC（＝O）CH＝CH_2
－C（＝O）NHCH_2CH_2OC（＝O）C（CH_3）＝CH_2

【0032】Z^4為碳數1~6，較佳1~4之2價烴基，舉例為例如亞甲基、伸乙基、伸丙基(三亞甲基、甲基伸乙基)、伸丁基(四亞甲基、甲基伸丙基)、六亞甲基等之伸烷基、伸苯基等。

d為0或1，較佳為0。

【0033】R^6分別獨立為具有二甲基伸矽烷基等之二有機伸矽烷基與(甲基)丙烯醯基之1價有機基。作為R^6可例示以下所示者。

$-Si(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$

其中特佳為

$-Si(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-Si(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$。

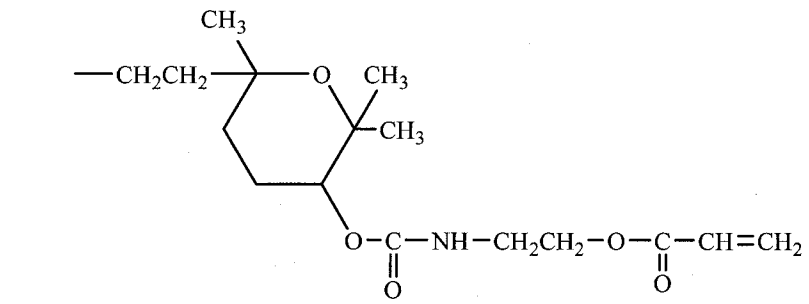
【0034】R^7為碳數1~6，較佳1~4之1價烴基，具體舉例為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基等之烷基，環己基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等之烯基，苯基等。作為R^7較佳為甲基。

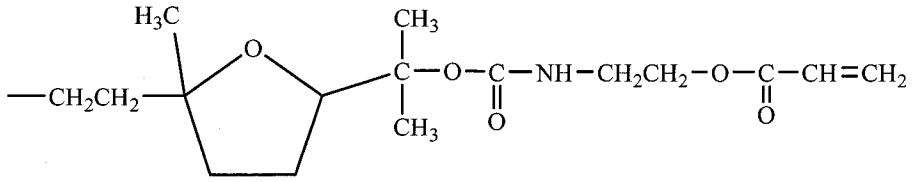
c為0或1，較佳為0。

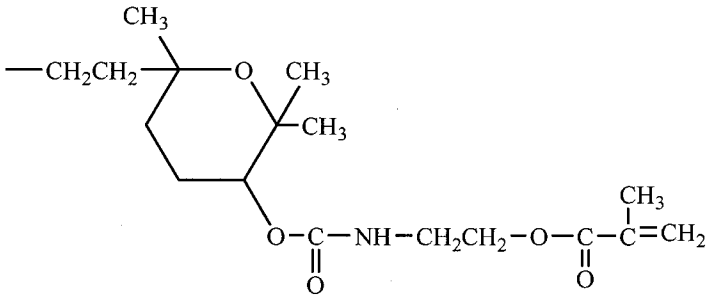
【0035】作為X^1之較佳構造，具體可例示下述構造。

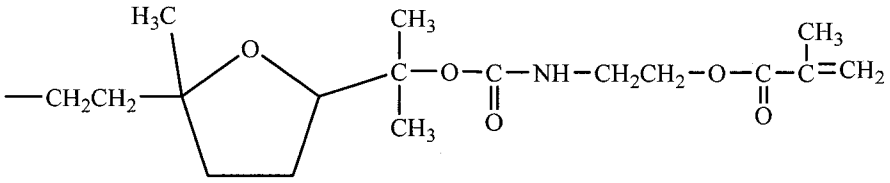
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2]_3$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]_3$

【化２４】









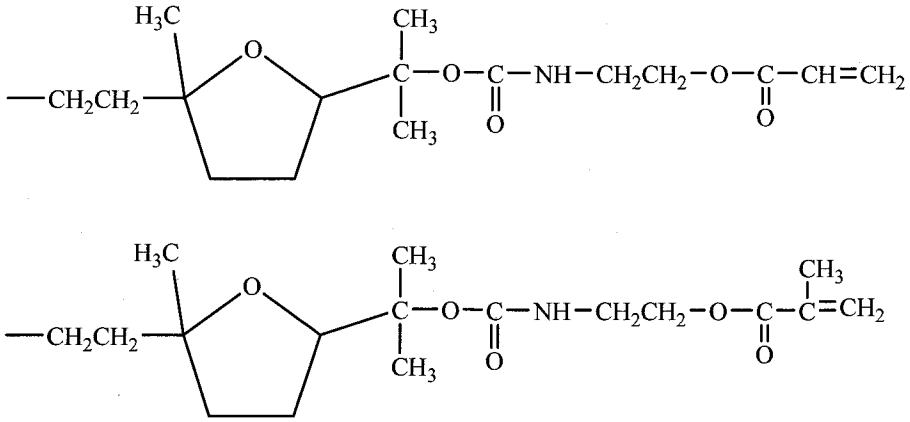
【0036】特佳為

－ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ２ＯＣＨ２ＣＨ２ＯＣ（＝Ｏ）ＮＨＣＨ２ＣＨ２ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ２

－ＣＨ２ＣＨ２ＣＨ２ＯＣＨ２ＣＨ２ＯＣ（＝Ｏ）ＮＨＣ（ＣＨ３）［ＣＨ２ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ２］２

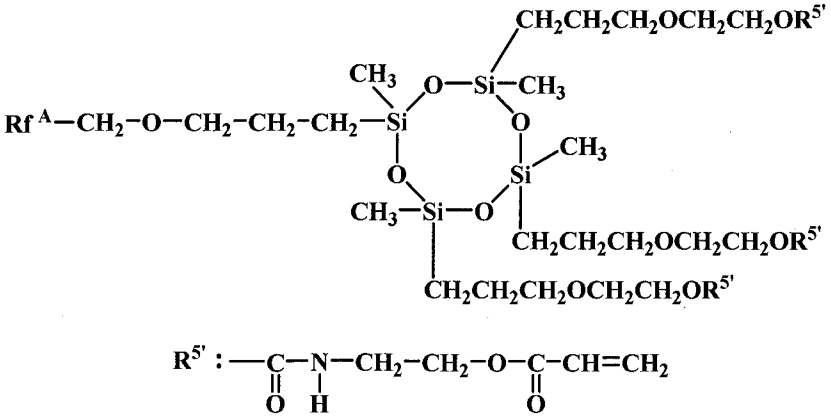
－ＣＨ２ＣＨ２Ｓｉ［ＯＳｉ（ＣＨ３）２ＣＨ２ＯＣ（＝Ｏ）ＣＨ＝ＣＨ２］３

【化２５】

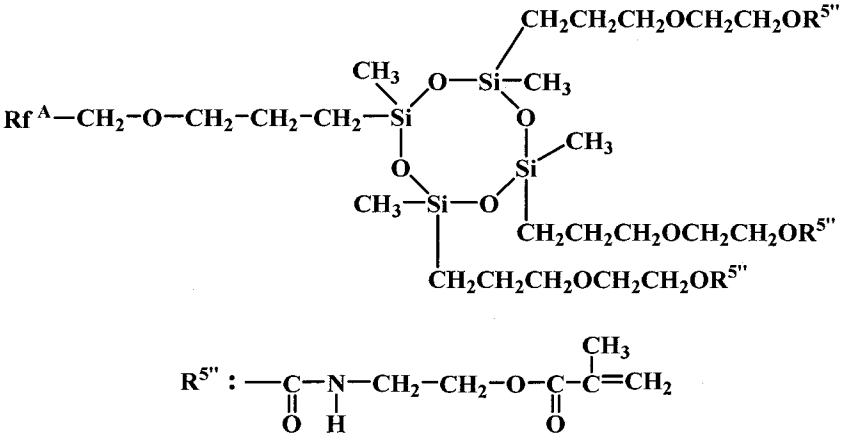


【0037】作為此等成分(A)，更具體可舉例為以下述構造群所示之化合物。

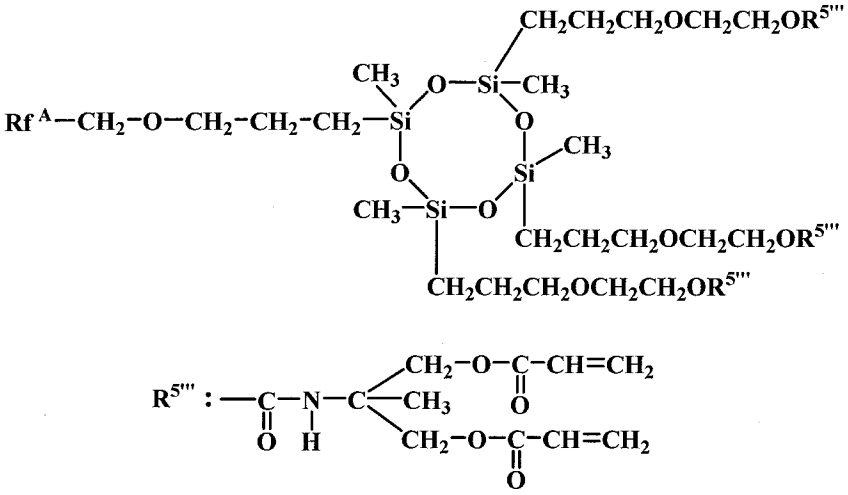
【化２６】



【化２７】

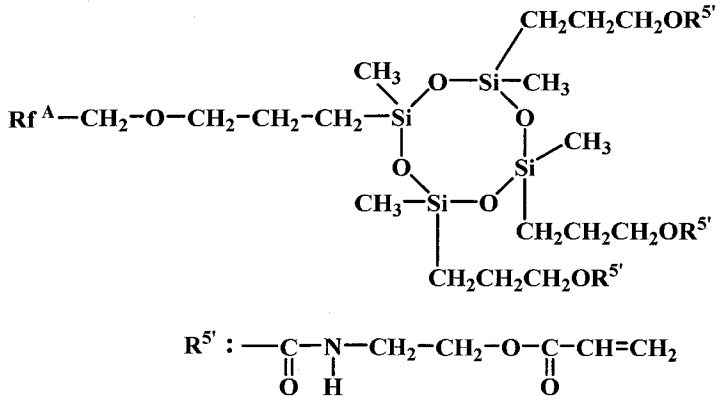


【化２８】

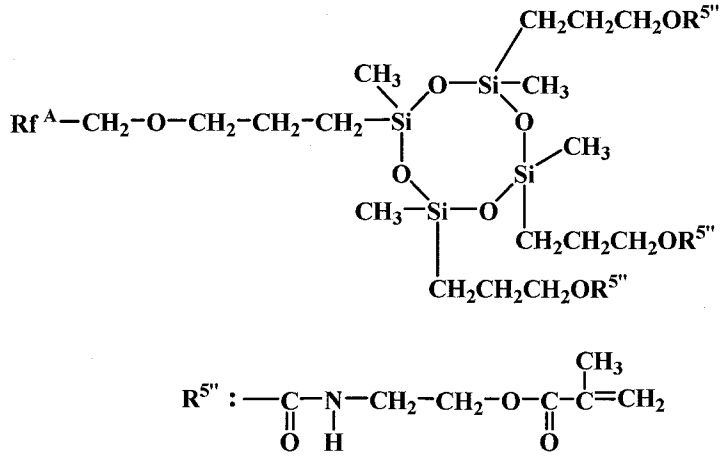


【0038】

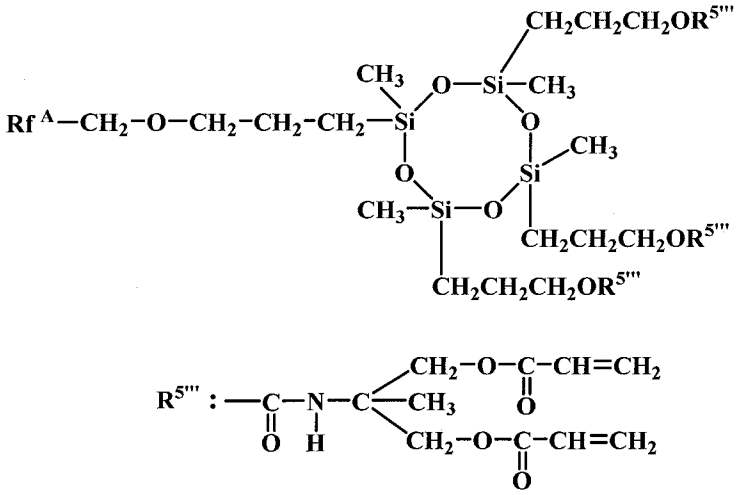
【化２９】



【化３０】

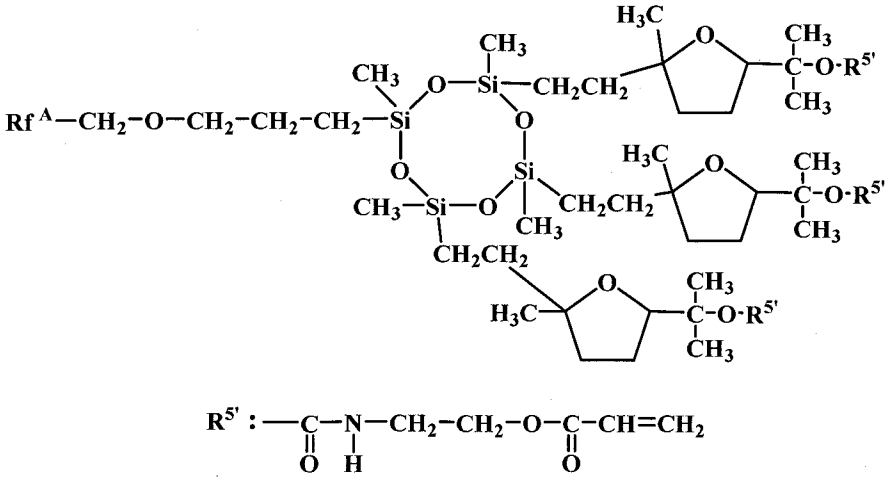


【化３１】

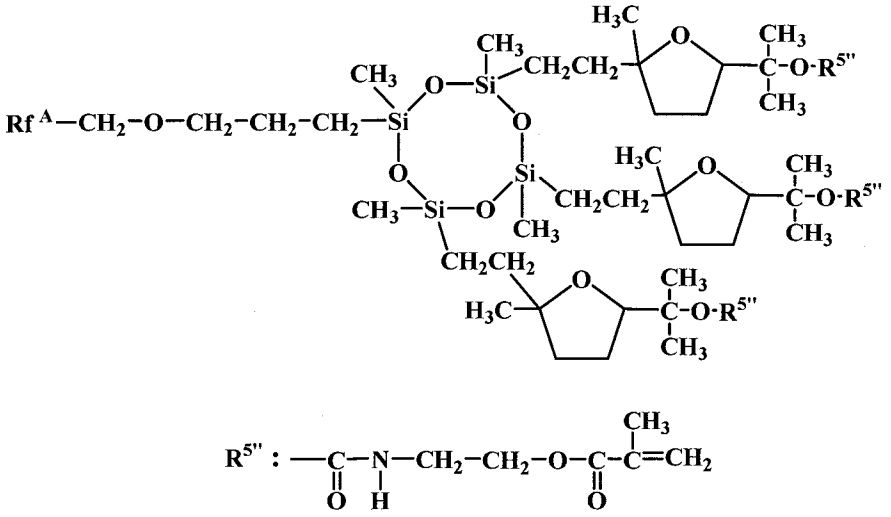


【0039】

【化３２】

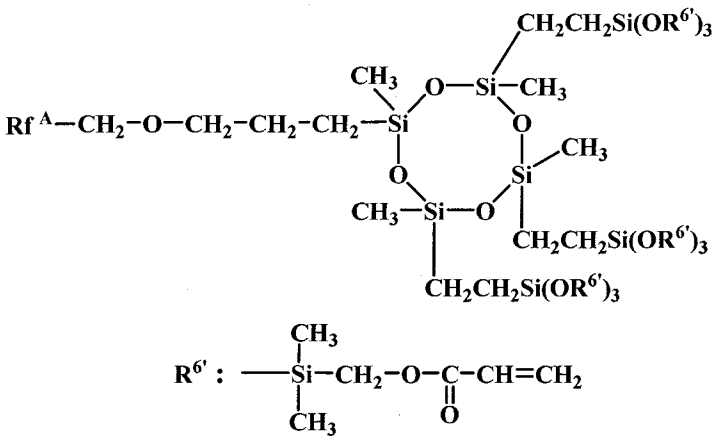


【化３３】

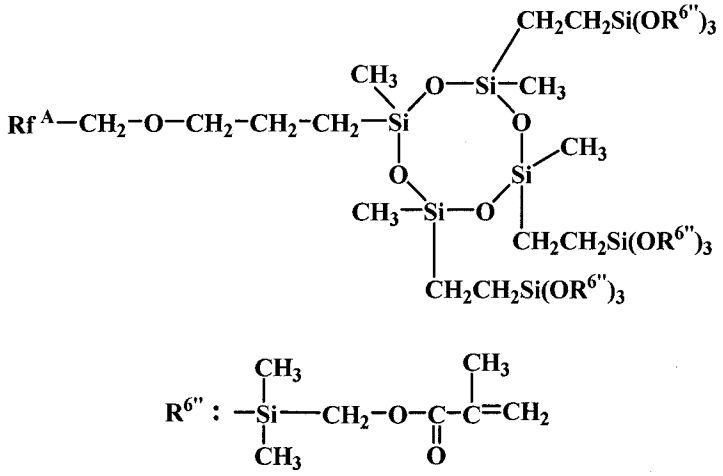


【0040】

【化３４】



【化３５】



(式中，Rf^A與上述相同，較佳為CF_3O-$(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n$-CF_2-，m、n及m+n如前述)。

【0041】作為上述成分(A)之下述通式(1)所表示之含氟丙烯酸化合物之較適宜之合成方法，

$$Rf^A-Z^1-Q^1[X^1]_a \qquad (1)$$

(式中，Rf^A、Z^1、Q^1、X^1、a與上述相同)

例如藉由使下述通式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物，

$$Rf^A-Z^1-Q^1[H]_a \qquad (5)$$

(式中，Rf^A、Z^1、Q^1、a與上述相同，以[ ]所括弧之a

個H全部與Q^1構造中之矽原子鍵結)，與下述通式(6)表示之末端含不飽和基之醇進行氫矽烷化反應，

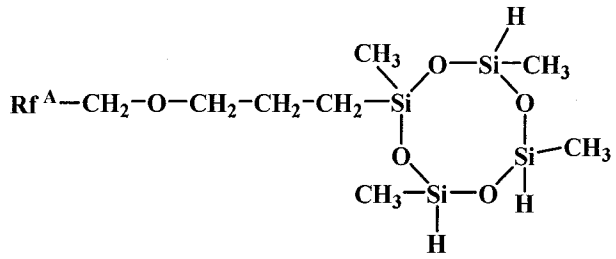
$$CH_2=CR^4-Z^3-OH \qquad (6)$$

(式中，R^4、Z^3與上述相同)

可獲得中間物之含氟醇化合物。

【0042】此處，作為上述式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物，可例示下述者。

【化36】

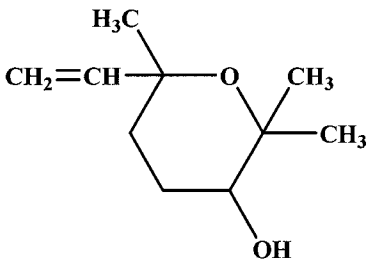


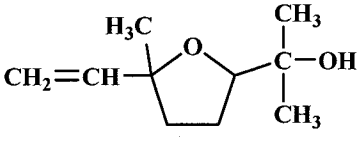
(式中，Rf^A與上述相同)

【0043】又，作為上述式(6)表示之末端含不飽和基之醇可例示以下者。

$CH_2=CH-CH_2-OH$
$CH_2=CH-CH_2OCH_2CH_2-OH$

【化37】





【0044】該氫化烷化(加成)反應期望將式(5)表示之於

末端具有a個Si-H基之含氟化合物與式(6)表示之末端含不飽和基之醇混合，於鉑族金屬系之加成反應觸媒存在下，於反應溫度50~150℃，較佳60~120℃進行1分鐘~48小時，特別是10分鐘~12小時之反應。反應溫度過低時，有反應未充分進行而就此停止之情況，過高時，因氫矽烷化之反應熱使溫度上升而變得無法控制反應，有引起突沸或原料分解等之情況。

【0045】該情況下，式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與式(6)表示之末端含不飽和基之醇的反應比例，相對於式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物之以[ ]括弧之H總莫耳數，期望式(6)表示之末端含不飽和基之醇的末端不飽和基使用0.5~5倍莫耳，特佳為0.9~2倍莫耳而反應。式(6)表示之末端含不飽和基之醇與此相比過少時，有難以獲得具有高溶解性之含氟醇化合物之情況，於其以上而過多時，反應溶液之均一性降低反應速度不穩定，且進行式(6)表示之末端含不飽和基之醇的去除時之加熱、減壓、萃取等之條件必須嚴格控制剩餘之未反應醇所增加之量。

【0046】加成反應觸媒可使用例如包含鉑、銠或鈀等之鉑族金屬之化合物。其中，較佳為包含鉑之化合物，可使用六氯鉑(IV)酸六水合物、鉑羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛醛/辛醇錯合物或擔持於活性碳之鉑。

加成反應觸媒之調配量，相對於式(5)表示之於末端

具有a個Si-H基之含氟化合物，較佳為所含之金屬量成為0.1~5,000質量ppm之量，更佳為0.2~1,000質量ppm之量。

【0047】上述加成反應亦可在不存在溶劑下實施，但亦可根據需要以溶劑稀釋。此時之稀釋溶劑可利用甲苯、二甲苯、異辛烷等之一般廣泛使用之有機溶劑，但較佳為沸點為目的之反應溫度以上且不阻礙反應，反應後生成之含氟醇化合物於上述反應溫度下可溶者。作為此等溶劑期望為例如六氟化間-二甲苯、三氟甲苯(benzotrifluoride)等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之經部分氟改性之溶劑，特佳為六氟化間-二甲苯。

使用溶劑之情況，其使用量相對於式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物100質量份，較佳為5~2,000質量份，更佳為50~500質量份。若少於此，則溶劑之稀釋效果變少，若多於此，則稀釋度變得過高而有導致反應速度降低之情況。

【0048】反應結束後，未反應之式(6)表示之末端含不飽和基之醇或稀釋溶劑較佳藉由減壓餾除、萃取、吸附等之習知方法去除，但含該等之反應混合物亦可直接使用於下一反應。

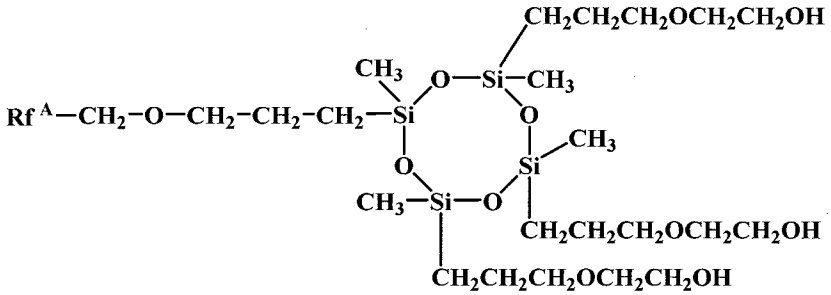
【0049】藉由如此使通式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與通式(6)表示之末端含不飽和基之醇進行氫矽烷化反應，可獲得下述通式(7)表示之含氟醇化合物。

$$Rf^A-Z^1-Q^1[CH_2-CHR^4-Z^3-OH]_a \quad (7)$$

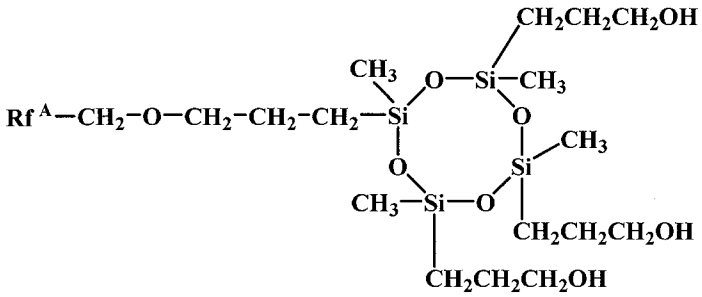
(式中，Rf^A、Z^1、Q^1、R^4、Z^3、a與上述相同，以[ ]所括弧之a個CH_2全部與Q^1構造中之矽原子鍵結)。

【0050】作為此等之以式(7)表示之含氟醇化合物可例示以下者。

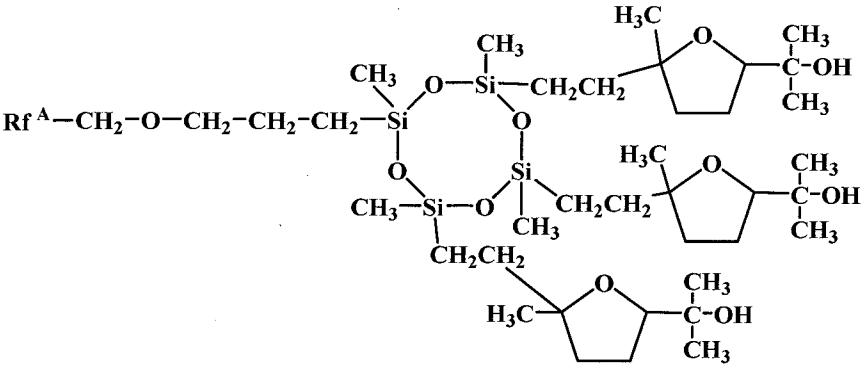
【化38】



【化39】



【化40】



(式中，Rf^A與上述相同)。

【0051】其次，藉由於上述所得之以式(7)表示之含氟醇化合物導入(甲基)丙烯醯基，可獲得目的之含氟丙烯

酸化合物。

作為於上述所得之以式(7)表示之含氟醇化合物導入(甲基)丙烯醯基之方法，其一舉例為與下述式(8)表示之(甲基)丙烯酸鹵化物反應形成酯之方法，又一者舉例為與下述式(9a)或(9b)表示之含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物反應之方法，藉由該等方法，可獲得上述式(1)表示之含氟丙烯酸化合物。

$$XC(=O)CR^3=CH_2 \qquad (8)$$

$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)CR^3=CH_2 \qquad (9a)$$

$$O=C=N-C(CH_3)[CH_2OC(=O)CR^3=CH_2]_2 \qquad (9b)$$

(式中，X為鹵素原子，R^3為氫原子或甲基)。

【0052】此處，以式(8)表示之(甲基)丙烯酸鹵化物舉例為下述所示者。

$$XC(=O)CH=CH_2$$

$$XC(=O)C(CH_3)=CH_2$$

(式中，X與上述相同)。

特佳為丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯。

【0053】又，作為式(9a)或(9b)表示之含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物舉例為下述所示者。

$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$$

$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$$

$$O=C=N-C(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$$

【0054】該等之(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物可以相對於含氟醇化合物之羥基量之合計饋入等莫耳以上而反應，使羥基全部反應，但若相對於含氟醇化合物1莫耳導入平均1莫耳以上之(甲基)丙烯醯基即可，亦可使羥基過量而不殘存未反應之(甲基)丙烯

酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物。具體而言，將反應系中之含氟醇化合物量設為x莫耳，將含氟醇化合物之羥基量合計設為y莫耳時，(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物期望為x莫耳以上2y莫耳以下，特佳為0.6y莫耳以上1.4y莫耳以下。過少之情況，殘存有未完全導入(甲基)丙烯醯基之含氟醇化合物之可能性變高，有使生成物之溶解性變低之可能性。過多時，殘存之(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物之去除變困難。

【0055】該等反應亦可根據需要以適當溶劑稀釋進行反應。作為此等溶劑若為不與含氟醇化合物之羥基、(甲基)丙烯酸鹵化物之鹵原子、含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物之異氰酸酯基反應之溶劑，則可無特別限制地使用，具體可舉例為甲苯、二甲苯、異辛烷等之烴系溶劑，四氫呋喃(THF)、二異丙基醚、二丁基醚等之醚系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑，六氟化間二甲苯(另稱六氟間二甲苯)、三氟甲苯等之氟改性芳香族烴系溶劑，甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等。該溶劑於反應後可藉減壓餾除等之習知方法去除，亦可根據目的用途直接作為稀釋溶液使用。

溶劑之使用量並未特別限定，但相對於反應成分之全部合計質量較佳為10倍以下。溶劑之使用量過多時，有反應速度大幅降低之危險。

【0056】又，反應之際，亦可根據需要添加聚合抑制

劑。作為聚合抑制劑並未特別限制，可使用通常作為丙烯酸化合物之聚合抑制劑使用者。具體可舉例為氫醌、氫醌單甲醚、4-第三丁基兒茶酚、二丁基羥基甲苯等。聚合抑制劑之使用量只要根據反應條件、反應後之純化條件、最終之使用條件決定即可，並未特別限制，但通常相對於反應成分之全部合計質量為0.01~5,000ppm，特佳為0.1~500ppm。

【0057】使含氟醇化合物與(甲基)丙烯酸鹵化物反應之情況，尤其較佳為與丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯反應，生成酯。該酯生成反應係邊混合攪拌上述反應中間物(含氟醇化合物)、受酸劑，邊滴加(甲基)丙烯酸鹵化物而進行。受酸劑可使用三乙胺、吡啶、尿素等。受酸劑之使用量，相對於(甲基)丙烯酸鹵化物之饋入莫耳數，期望為0.9~3倍左右。若過少，則未被捕捉之酸大量殘存，若過多則成為過量之受酸劑難以去除。

【0058】(甲基)丙烯酸鹵化物之滴加係將反應混合物之溫度維持於0~35℃，歷時20~60分鐘進行。隨後，進而持續攪拌30分鐘~10小時。反應結束後，藉餾除、吸附、過濾、洗淨等之方法去除未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物、因反應而產生之鹽及反應溶劑等，可獲得上述式(1)表示之含氟丙烯酸化合物。

【0059】又，反應停止之際，於系內添加甲醇、乙醇等之醇化合物，亦可使未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物酯化。所生成之(甲基)丙烯酸酯可藉由與未反應之(甲基)丙

烯酸鹵化物去除同樣的方法去除，但亦可殘存而直接使用。

【0060】含氟醇化合物與含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物反應之情況，含氟醇化合物與含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物可根據需要與溶劑一起攪拌進行反應。

【0061】該反應中，為了增加反應速度亦可添加適當觸媒。作為觸媒可舉例為例如二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫二辛酸鹽、二辛基錫二乙酸鹽、二辛基錫二月桂酸鹽、二辛基錫二辛酸鹽、二辛酸亞錫等之烷基錫酯化合物、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四(2-乙基己氧基)鈦[別稱：原鈦酸四(2-乙基己基)酯]、二丙氧基雙(乙醯基丙酮酸)鈦、異丙氧基辛二醇鈦等之鈦酸酯或鈦螯合化合物、四乙醯丙酮酸鋯、三丁氧基單乙醯丙酮酸鋯、單丁氧基乙醯丙酮酸酯雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、四乙醯丙酮酸鋯、鋯螯合化合物等。該等不限定於1種，亦可作為2種或其以上之混合物使用，但尤其基於反應性之觀點，較佳使用鈦化合物或錫化合物。藉由對於反應物總質量，添加0.01~2質量%，較佳0.05~1質量%之該等觸媒，可增加反應速度。

【0062】上述反應係於0~120℃，較佳10~70℃之溫度進行1分鐘~500小時，較佳10分鐘~48小時。反應溫度過低時，有反應速度過慢之情況，反應溫度過高時，有引起作為副反應之(甲基)丙烯醯基之聚合的可能性。

【0063】反應結束後，藉由餾除、吸附、過濾、洗淨

等之方法去除未反應之異氰酸酯化合物及反應溶劑等，可獲得以上述式(1)表示之含氟丙烯酸化合物。

【0064】且反應停止之際，於系內添加甲醇、乙醇等之醇化合物，亦可與未反應之異氰酸酯化合物形成胺基甲酸酯鍵。所生成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類可藉由與未反應之異氰酸酯化合物去除同樣的方法去除，但亦可殘存而直接使用。

【0065】作為上述式(1)表示之含氟丙烯酸化合物之又一適宜合成方法舉例為例如使式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與下述通式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物進行氫矽烷化反應，

$$CH_2=CR^4-(Z^4)_d-SiR^7_cM_{3-c} \qquad (10)$$

(式中，R^4、Z^4、R^7、d、c如上述，M分別獨立為烷氧基或烷氧基烷氧基)，可獲得中間物之含氟反應性矽烷化合物。

【0066】此處，上述式(10)中，M為烷氧基或烷氧基烷氧基，具體可例示甲氧基、乙氧基、丙氧基等之碳數1~9之烷氧基，甲氧基甲氧基、甲氧基乙氧基、乙氧基甲氧基、乙氧基乙氧基等之碳數2~10之烷氧基烷氧基。

【0067】作為上述式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物可例示下述者。

$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$

$CH_2=CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_2H_5)_3$
$CH_2=CHSi(OC_3H_7)_3$
$CH_2=CHCH_2Si(OC_3H_7)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2Si(OC_3H_7)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OC_3H_7)_3$
$CH_2=CHSiCH_3(OCH_3)_2$
$CH_2=CHCH_2SiCH_3(OCH_3)_2$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2SiCH_3(OCH_3)_2$
$CH_2=CHSiCH_3(OC_2H_5)_2$
$CH_2=CHCH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$
$CH_2=CHCH_2CH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2SiCH_3(OC_2H_5)_2$

【0068】其中特別適宜為以下者。

$CH_2=CHSi(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHCH_2CH_2CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$
$CH_2=CHSi(OC_2H_5)_3$
$CH_2=CHCH_2Si(OC_2H_5)_3$

【0069】上述式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物期望將該等混合，於鉑族金屬系之加成反應觸媒存在下，於反應溫度50~150℃，較佳60~120℃進行1分鐘~72小時，特別是5分鐘~12小時之反應。反應溫度過低時，有反應未充分進行而就此停止之情況，過高時，因氫矽烷化之反應熱使溫度上升而變得無法控制反應，有引起突沸或原料分解等之情況。

【0070】該情況下，式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物的饋入比例，相對於式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物之以[ ]括弧之H總莫耳數，期望式

(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物的不飽和基使用0.1~5倍莫耳，特佳為0.8~2倍莫耳而反應。式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物與此相比過少時，有式(5)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物中之Si-H基大量殘存而無法獲得目的效果之可能性。於其以上而過多時，反應溶液之均一性降低反應速度不穩定，且反應後進行式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物的去除時之加熱、減壓、萃取等之條件必須嚴格控制剩餘之未反應成分所增加之量。

【0071】加成反應觸媒可使用例如包含鉑、銠或鈀等之鉑族金屬之化合物。其中，較佳為包含鉑之化合物，可使用六氯鉑(IV)酸六水合物、鉑羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛醛/辛醇錯合物、氯化鉑酸與烯烴、醛、乙烯基矽氧烷或乙炔醇類等之錯合物或擔持於活性碳之鉑。

加成反應觸媒之調配量，相對於式(10)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物，較佳為所含之金屬量成為0.1~5,000質量ppm之量，更佳為0.2~1,000質量ppm之量。

【0072】上述加成反應亦可在不存在溶劑下實施，但亦可根據需要以溶劑稀釋。此時之稀釋溶劑可利用甲苯、二甲苯、異辛烷等之一般廣泛使用之有機溶劑。作為此種有機溶劑，較佳係沸點為目的之反應溫度以上且不阻礙反應，反應後生成之含氟反應性矽烷化合物於上述反應溫度

下可溶者。作為此等溶劑期望為例如六氟化間-二甲苯、三氟甲苯等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之經部分氟改性之溶劑，特佳為六氟化間-二甲苯。

使用溶劑之情況，其使用量相對於式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物100質量份，較佳為5~2,000質量份，更佳為50~500質量份。若少於此，則溶劑之稀釋效果變稀，若多於此，則稀釋度變得過高而有導致反應速度降低之情況。

【0073】反應結束後，未反應之式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物或稀釋溶劑較佳藉由減壓餾除、萃取、吸附等之習知方法去除，但含該等之反應混合物亦可直接使用於下一反應。

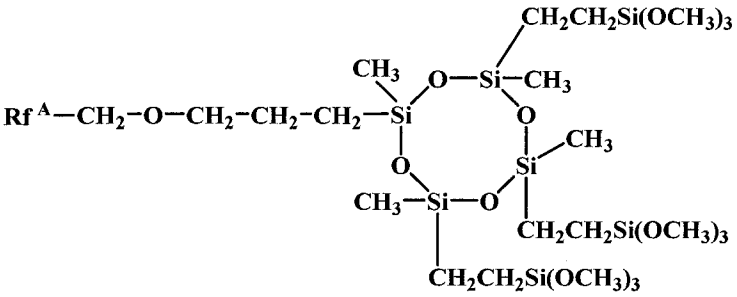
【0074】藉由如此使通式(5)表示之於末端具有a個Si-H基之含氟化合物與通式(10)表示之末端含不飽和基之反應性矽烷化合物反應，可獲得下述式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物。

$$Rf^{A}-Z^{1}-Q^{1}[CH_2CHR^{4}-(Z^{4})_{d}-SiR^{7}_{c}M_{3-c}]_{a} \quad (11)$$

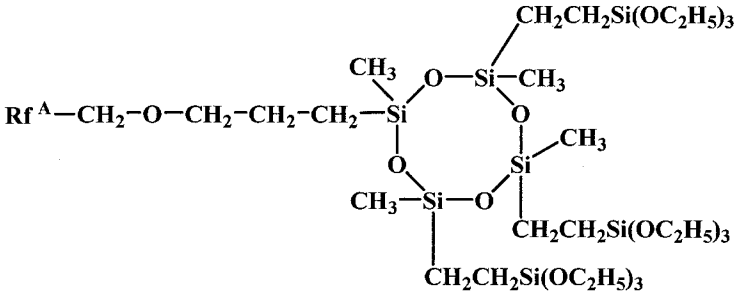
(式中，Rf^{A}、Z^{1}、Q^{1}、R^{4}、Z^{4}、d、R^{7}、c、M、a與上述相同)。

【0075】作為此等之以式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物可例示以下者。

【化４１】



【化４２】



(式中，Rf^A與上述相同)。

【0076】其次，藉由使上述所得之式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物與含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物反應，可獲得目的之含氟丙烯酸化合物。

【0077】作為此等含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物可例示下述者。

$HOSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$

【0078】其中特佳為

$HOSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$HOSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$

【0079】式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物與上述含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物之反應只要將該等與根據需要之觸媒或溶劑一起攪拌反應即

可。反應可於0~120℃，較佳10~70℃之溫度進行1分鐘~300小時，較佳30分鐘~72小時。反應溫度過低時，有反應速度過慢之情況，反應溫度過高時，有引起作為副反應之(甲基)丙烯醯基之聚合或含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物彼此之脫水縮合的可能性。

【0080】式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物與上述含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物之反應中，含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物之量，相對於反應系中存在之式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物所含之M的總莫耳量，可使用0.9~2倍莫耳，較佳為0.95~1.1倍莫耳，且亦可為使含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物相對於式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物所含之M的總莫耳量過量使用，於反應中途於適當反應率停止反應，並將剩餘矽烷醇化合物去除之方法。

【0081】該反應中，為了增加反應速度亦可添加適當觸媒。例如式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物中之M為烷氧基之情況，作為觸媒可例示二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫二辛酸鹽、二辛基錫二乙酸鹽、二辛基錫二月桂酸鹽、二辛基錫二辛酸鹽、二辛酸亞錫等之烷基錫酯化合物、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四-2-乙基己氧化鈦、二丙氧基雙(乙醯基丙酮酸)鈦、異丙氧基辛二醇鈦等之鈦酸酯或鈦螯合化合物、四乙醯丙酮酸鋯、三丁氧基單乙醯丙酮酸鋯、單丁氧基乙醯丙酮酸酯雙

(乙醯乙酸乙酯)鋯、二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、四乙醯丙酮酸鋯、鋯螯合化合物、氫氧化鎂、氫氧化鈣、氫氧化鍶、氫氧化鋇等之鹼土類氫氧化物等。該等不限定於1種，亦可作為2種或其以上之混合物使用，但尤其較佳使用對環境之影響較低之鈦化合物、鋯化合物、鹼土類氫氧化物。

藉由對於反應物總質量，添加0.01~10質量%，較佳0.01~5質量%之該等觸媒，可增加反應速度。

【0082】上述反應亦可根據需要以適當溶劑稀釋進行。作為此等溶劑若為不與反應系中之各反應性基直接反應之溶劑，則可無特別限制地使用，具體可舉例為甲苯、二甲苯、異辛烷等之烴系溶劑，四氫呋喃、二異丙基醚、二丁基醚等之醚系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑，六氟化間二甲苯、三氟甲苯等之氟改性芳香族烴系溶劑，甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等。該溶劑於反應後可藉減壓餾除等之習知方法去除，亦可根據目的用途直接作為稀釋溶液使用。

使用溶劑之情況，其使用量相對於式(11)表示之含氟反應性矽烷化合物與含二有機伸矽烷基及(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物之合計100質量份，較佳為0.1~1,000質量份，更佳為20~500質量份。多於此時反應系濃度過於降低，而有使反應速度大幅降低之情況。

【0083】又，反應之際，亦可根據需要添加聚合抑制

劑。作為聚合抑制劑並未特別限制，可使用通常作為丙烯酸化合物之聚合抑制劑使用者。具體可舉例為氫醌、氫醌單甲醚、4-第三丁基兒茶酚、二丁基羥基甲苯等。聚合抑制劑之使用量只要根據反應條件、反應後之純化條件、最終之使用條件決定即可，並未特別限制，但通常相對於反應成分之全部合計質量為0.01~5,000ppm，特佳為0.1~500ppm。

【0084】反應結束後，根據需要藉由餾除、吸附、再沉澱、過濾、洗淨等之方法去除未反應之含二有機伸矽烷基、(甲基)丙烯醯基之矽烷醇化合物及反應溶劑等，可獲得以上述式(1)表示之含氟丙烯酸化合物。

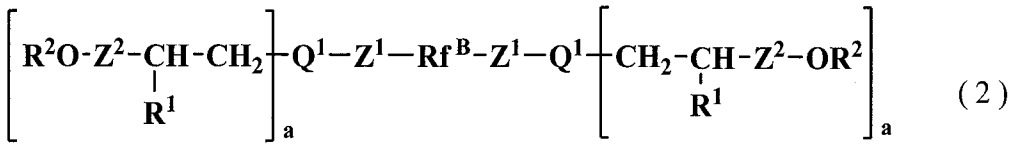
【0085】

[成分(B)]

本發明之含氟硬化性組成物中之第二必要成分的成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端(亦即分子鏈兩末端之各者)具有2個以上，較佳2~5個，更佳2~4個(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個，較佳4~8個(甲基)丙烯醯基之化合物所成。

【0086】作為此等化合物具體可例示下述通式(2)表示之含氟丙烯酸化合物。

【化43】



(2)

【0087】上述式(2)中，Rf^B為2價全氟聚醚基，可以

$-CF_2O-Rf^2-CF_2-$表示。

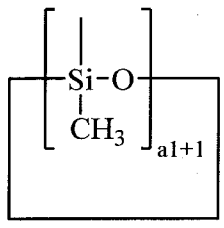
此處，Rf^2與上述式(1)中之Rf^A中之Rf^2相同，可例示與上述Rf^2相同者。

【0088】上述式(2)中，Z^1獨立與上述式(1)中之Z^1相同，可例示與上述Z^1相同者，其中特佳為以下者。又，下述構造中，左側鍵結鍵與Rf^B鍵結，右側之鍵結鍵與Q^1鍵結。

$-CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

【0089】上述式(2)中，Q^1獨立與上述式(1)中之Q^1相同，可例示與上述Q^1相同者，其中特佳為以下者。但，下述構造中，(a1+1)個各單元之鍵結鍵與Z^1及[ ]所括弧之a個CH之任一基鍵結。

【化44】



(式中，a1為2或3)。

【0090】上述式(2)中，R^1獨立為氫原子或碳數1~8，較佳1~6之1價烴基，作為1價烴基具體舉例為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、第三丁基、戊基、新戊基、己基、辛基等之烷基，環己基等之環烷基、乙烯基、烯丙基、丙烯基等之烯基，苯基、甲苯基、二甲苯基

等之芳基，苄基、苯乙基等之芳烷基等。作為R^1較佳為氫原子及甲基。

【0091】上述式(2)中，R^2獨立為氫原子或可含有氧原子及/或氮原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基。作為1價有機基，較佳為於末端具有至少1個，較佳1或2個(甲基)丙烯醯基之基。又，構造其間亦可具有醯胺鍵、醚鍵、酯鍵等。

【0092】作為此等構造，可舉例為以下者。

$-C(=O)CH=CH_2$
$-C(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-C(=O)NHCH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-C(=O)NHC(CH_3)(CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2)_2$

【0093】該等中，特別適宜者為以下者。

$-C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-C(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$

【0094】上述式(2)中，a獨立為2~5之整數，較佳為2~4之整數，更佳為2或3。a未達2時，有對於成分(C)之溶解性降低之情況，大於5時有對於成分(A)之溶解性降低之情況。

【0095】上述式(2)中，Z^2分別獨立為可含有氧原子及/或氮原子之碳數1~100，較佳1~40之2價烴基，其間亦可含有環狀構造。

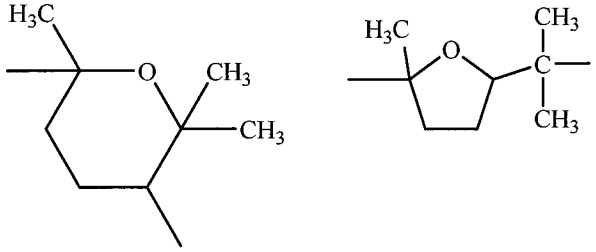
【0096】作為Z^2之較佳構造可舉例以下者。

$-CH_2[OC_2H_4]_d[OC_3H_6]_e[OC_4H_8]_fOC_cH_{2c}-$

(式中，d為0~29之整數，較佳為0~10之整數，e為0~

29之整數，較佳為0~10之整數，f為0~14之整數，較佳為0~7之整數，c為2~4之整數。作為上述構造之合計只要滿足碳數3~100，較佳3~30即可。重複單位之排列不管種類均為無規。且各重複單位亦可不為單體而為構造異構物之混合物)。

【化45】

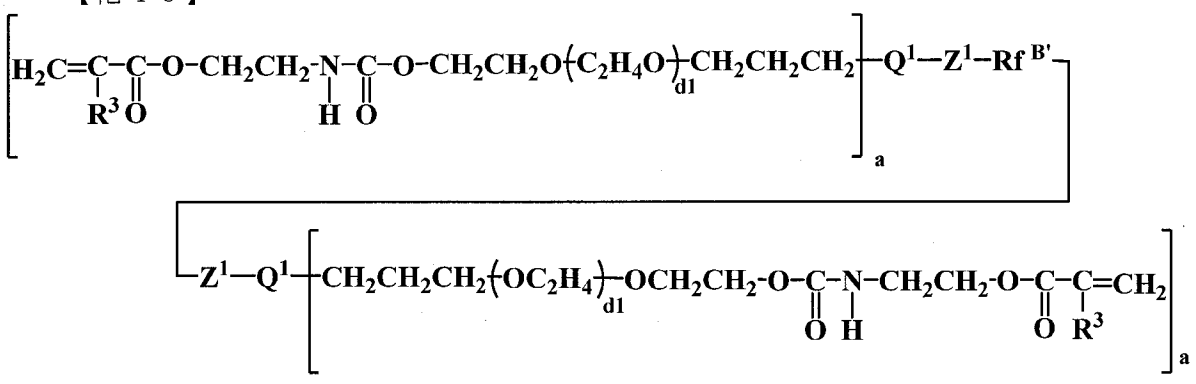


【0097】作為Z^2，特佳構造可舉例以下2個，其中亦較佳d為0~10之整數，e為0~10之整數者。又下述構造中，左側之鍵結鍵與CHR^1鍵結，右側之鍵結鍵與OR^2鍵結。

$-CH_2[OC_2H_4]_dOC_2H_4-$
$-CH_2[OC_3H_6]_eOCH_2CH(CH_3)-$

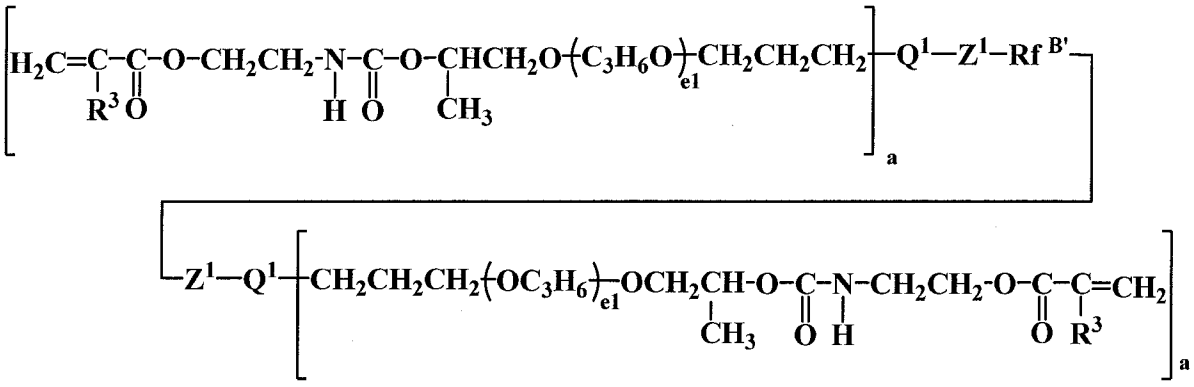
【0098】作為上述式(2)表示之含氟丙烯酸化合物，作為更佳之構造，可例示下述通式(3)、(4)表示者。

【化46】



(3)

【化４７】

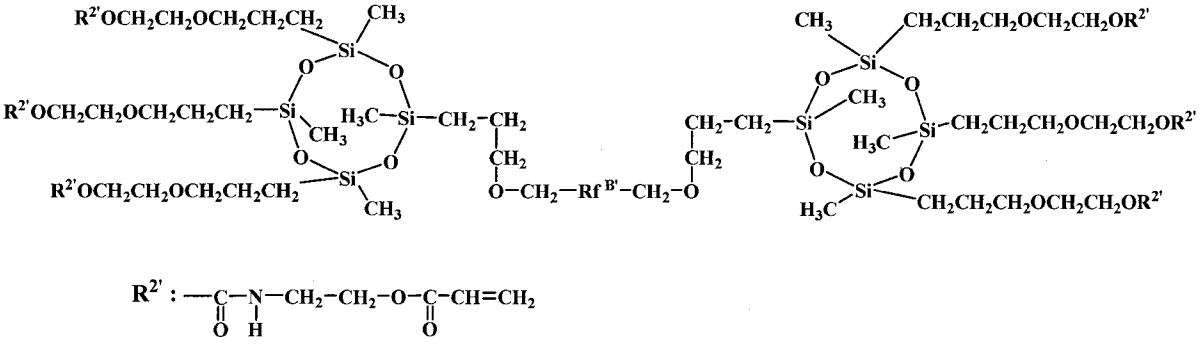


(4)

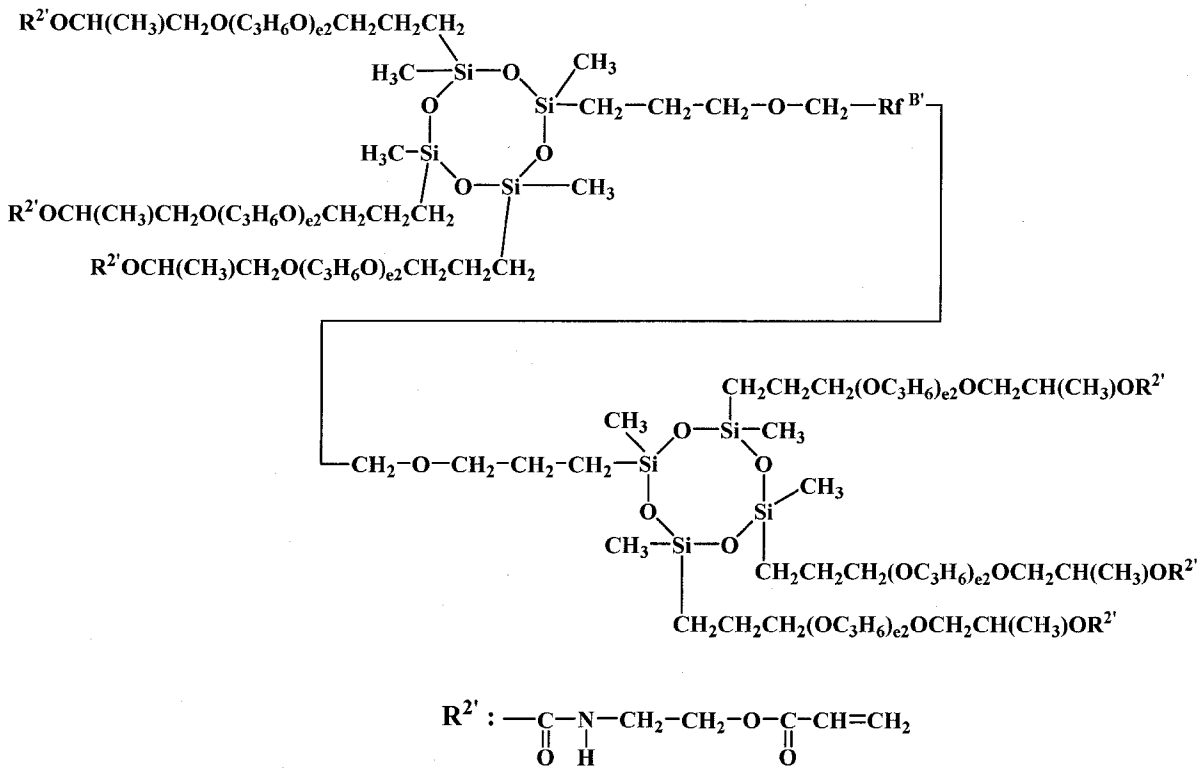
(式中，Z^1、Q^1、a如上述，$Rf^{B'}$為$-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_nCF_2-$，m、n及m+n如前述，$-(CF_2O)-$與$-(CF_2CF_2O)-$之排列為無規，$R^3$為氫原子或甲基，d1、e1為0~10之整數)。

【0099】作為成分(B)具體可例示下述者。

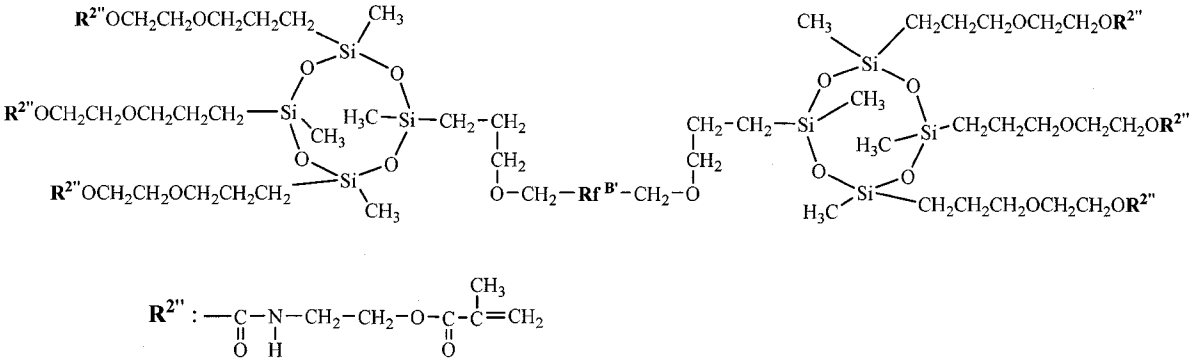
【化４８】



【化４９】

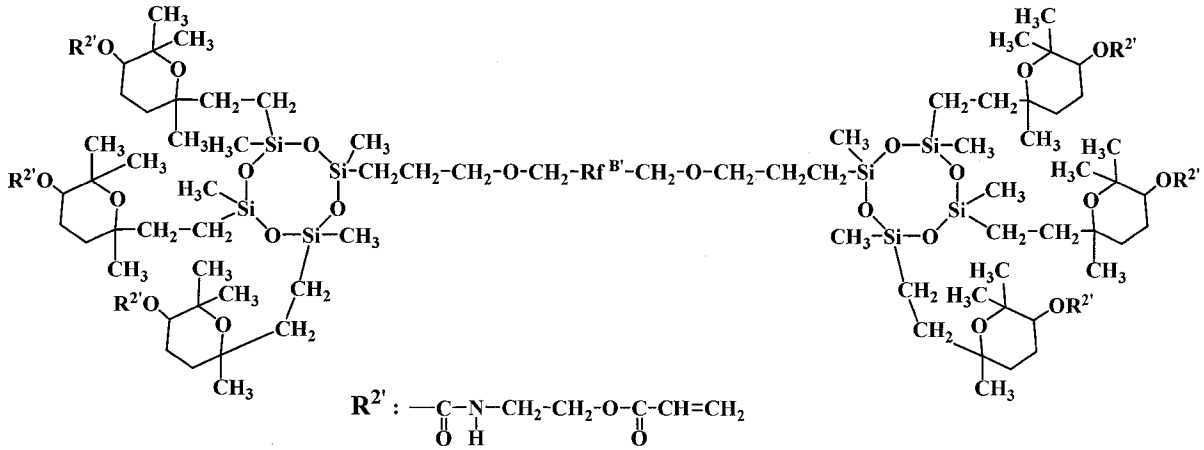


【化５０】

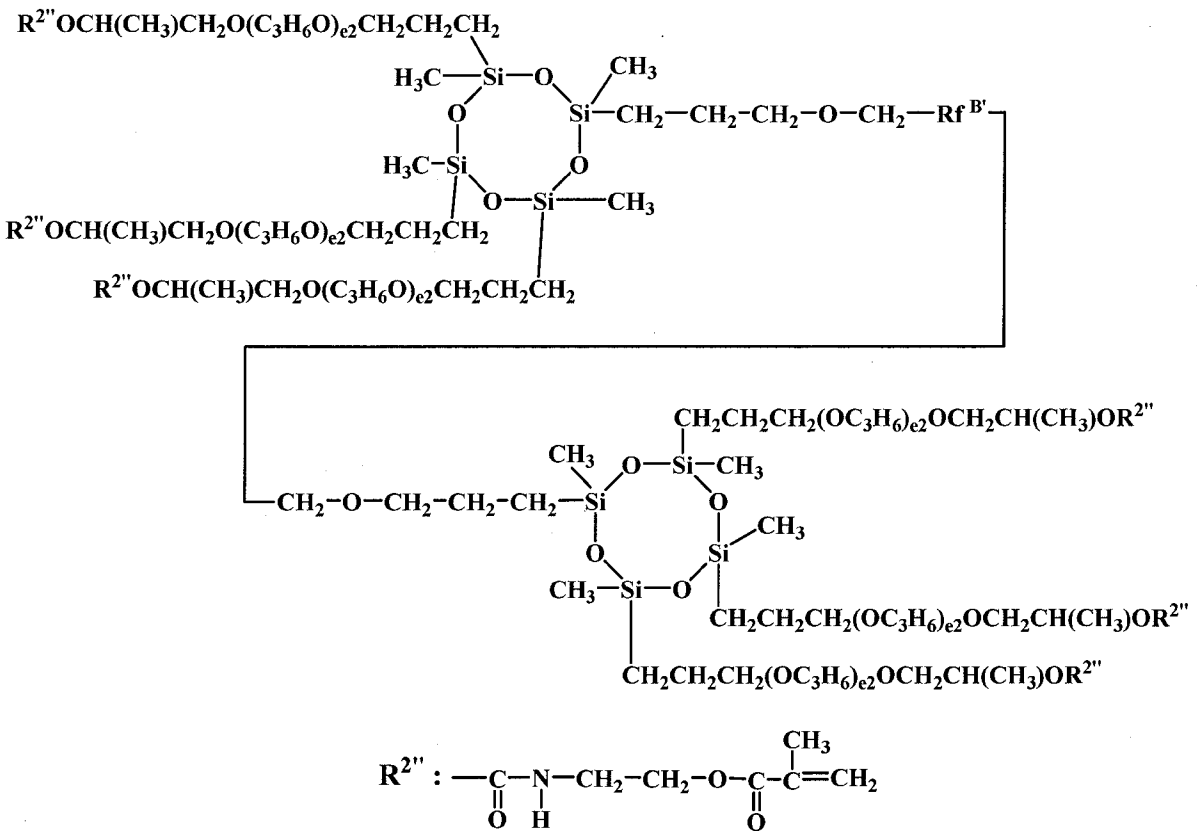


【0100】

【化５１】



【化52】

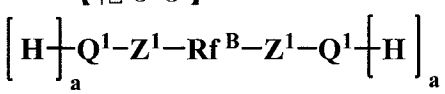


(式中，$Rf^{B'}$與上述相同，e2為1~10之整數，例如為4)。

【0101】又，上述成分(B)之式(2)表示之含氟丙烯酸化合物可藉由例如日本特開2010-285501號公報、日本特開2015-199910號公報中揭示之方法合成。

【0102】例如，上述式(2)表示之含氟丙烯酸化合物可藉由首先使下述通式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物，

【化53】



(12)

(式中，Rf^B、Z^1、Q^1、a與上述相同，以[ ]所括弧之a個H全部與Q^1構造中之矽原子鍵結)，與下述通式(13)表示

之末端含不飽和基之醇(分子末端具有烯基與羥基之化合物)進行氫矽烷化反應，

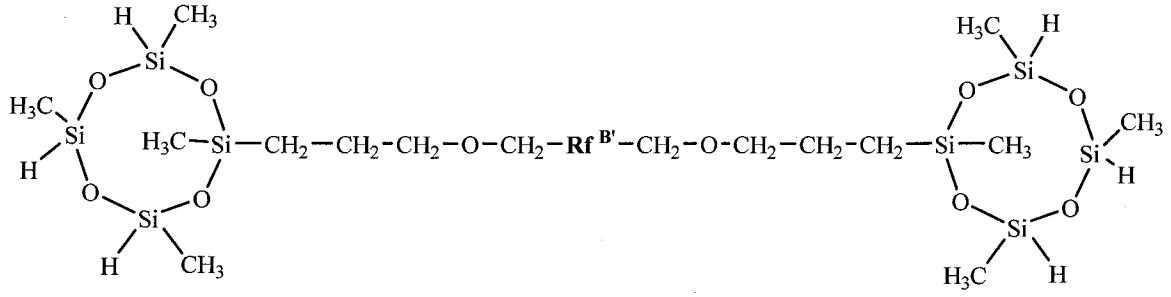
$CH_2=CR^1-Z^2-OH$　　(13)

(式中，R^1、Z^2與上述相同)

可獲得中間物之含氟醇化合物。

【0103】此處，作為上述式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物可例示下述所示者。

【化54】

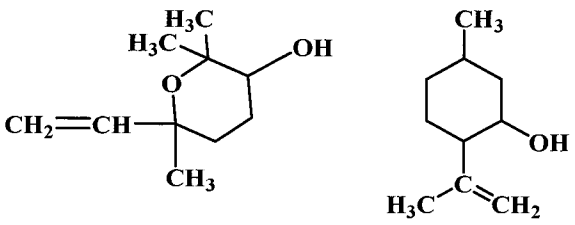


(式中，$Rf^{B'}$與上述相同)

【0104】又，作為上述式(13)表示之末端含不飽和基之醇可例示以下者。

$CH_2=CH-CH_2-OCH_2CH_2-OH$
$CH_2=CH-CH_2-OCH_2CH(CH_3)-OH$
$CH_2=CH-CH_2-(OC_3H_6)_2-OCH_2CH(CH_3)-OH$
$CH_2=CH-CH_2-(OC_3H_6)_4-OCH_2CH(CH_3)-OH$
$CH_2=CH-CH_2-(OC_3H_6)_9-OCH_2CH(CH_3)-OH$

【化55】



【0105】該氫化烷化(加成)反應期望將式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物與式(13)表示之末端含

不飽和基之醇混合，於鉑族金屬系之加成反應觸媒存在下，於反應溫度50~150℃，較佳60~120℃進行1分鐘~48小時，特別是10分鐘~12小時之反應。反應溫度過低時，有反應未充分進行而就此停止之情況，過高時，因氫矽烷化之反應熱使溫度上升而變得無法控制反應，有引起突沸或原料分解等之情況。

【0106】該情況下，式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物與式(13)表示之末端含不飽和基之醇的反應比例，相對於式(10)表示之端具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物之以[ ]括弧之H總莫耳數，期望式(13)表示之末端含不飽和基之醇的末端不飽和基使用0.5~5倍莫耳，特佳為0.9~2倍莫耳而反應。式(13)表示之末端含不飽和基之醇與此相比過少時，有難以獲得具有高溶解性之含氟醇化合物之情況，於其以上而過多時，反應溶液之均一性降低反應速度不穩定，且反應後進行式(13)表示之末端含不飽和基之醇的去除時之加熱、減壓、萃取等之條件必須嚴格控制剩餘之未反應醇所增加之量。

【0107】加成反應觸媒可使用例如包含鉑、銠或鈀等之鉑族金屬之化合物。其中，較佳為包含鉑之化合物，可使用六氯鉑(IV)酸六水合物、鉑羰基乙烯基甲基錯合物、鉑-二乙烯基四甲基二矽氧烷錯合物、鉑-環乙烯基甲基矽氧烷錯合物、鉑-辛醛/辛醇錯合物或擔持於活性碳之鉑。

加成反應觸媒之調配量，相對於式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物，較佳為所含之金屬量成為

0.1~5,000質量ppm之量，更佳為0.2~1,000質量ppm之量。

【0108】上述加成反應亦可在不存在溶劑下實施，但亦可根據需要以溶劑稀釋。此時之稀釋溶劑可利用甲苯、二甲苯、異辛烷等之一般廣泛使用之有機溶劑，但較佳為沸點為目的之反應溫度以上且不阻礙反應，反應後生成之含氟醇化合物於上述反應溫度下可溶者。作為此等溶劑期望為例如六氟化間-二甲苯、三氟甲苯等之氟改性芳香族烴系溶劑、甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等之經部分氟改性之溶劑，特佳為六氟化間-二甲苯。

使用溶劑之情況，其使用量相對於式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物100質量份，較佳為5~2,000質量份，更佳為50~500質量份。若少於此，則溶劑之稀釋效果變稀，若多於此，則稀釋度變得過高而有導致反應速度降低之情況。

【0109】反應結束後，未反應之式(13)表示之末端含不飽和基之醇或稀釋溶劑較佳藉由減壓餾除、萃取、吸附等之習知方法去除，但含該等之反應混合物亦可直接使用於下一反應。

【0110】藉由式(12)表示之具有多官能Si-H基之氟聚醚化合物與式(13)表示之末端含不飽和基之醇進行氫矽烷化反應，可獲得下述通式(14)表示之含氟醇化合物。

【化56】

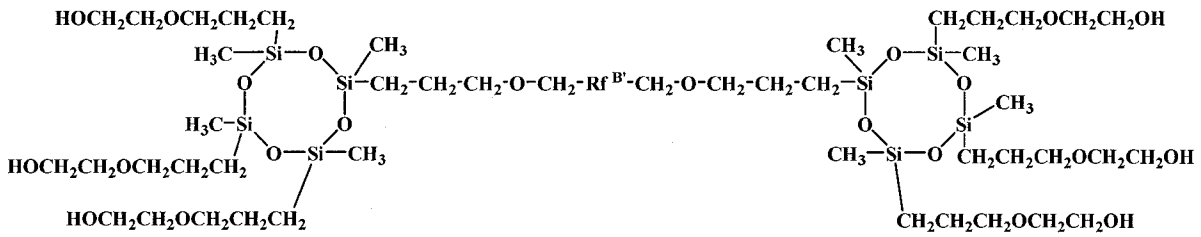
$$\left[HO-Z^2-CHR^1=CH_2\right]_a-Q^1-Z^1-Rf^B-Z^1-Q^1-\left[CH_2=CHR^1-Z^2-OH\right]_a \quad (14)$$

(式中，Rf^B、Q^1、R^1、Z^1、Z^2、a與上述相同，且各者

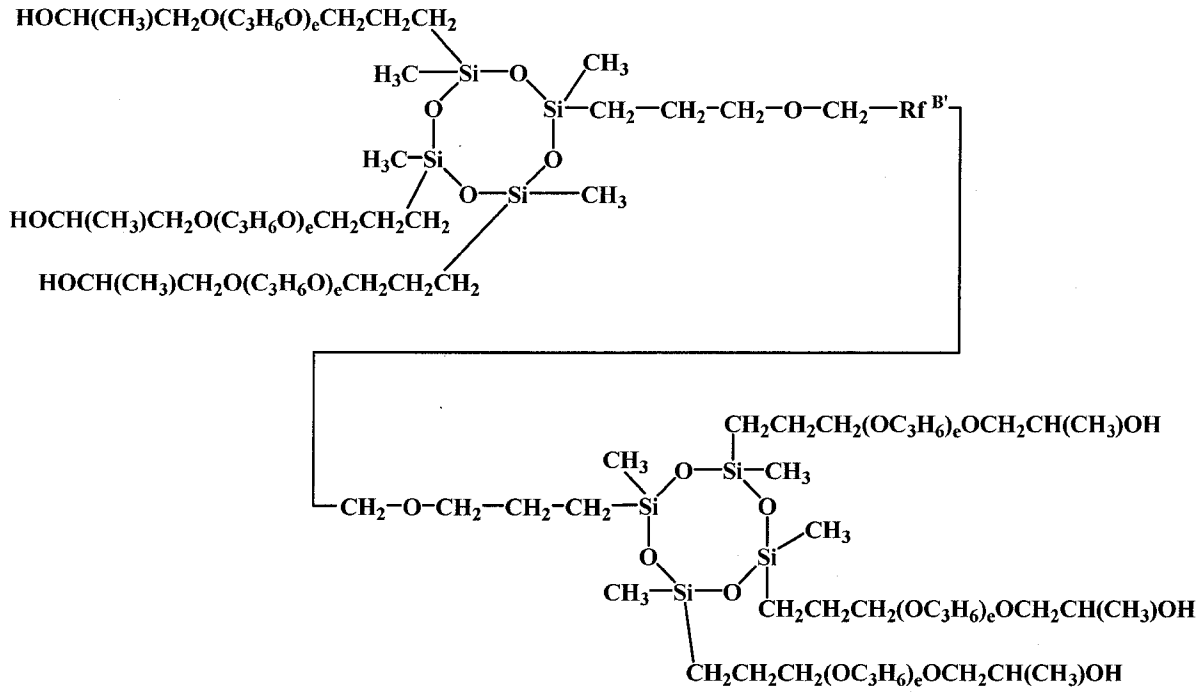
之以[ ]所括弧之a個CH_2全部與Q^1構造中之矽原子鍵結)。

【0111】作為如此所得之以式(14)表示之含氟醇化合物可例示以下者。

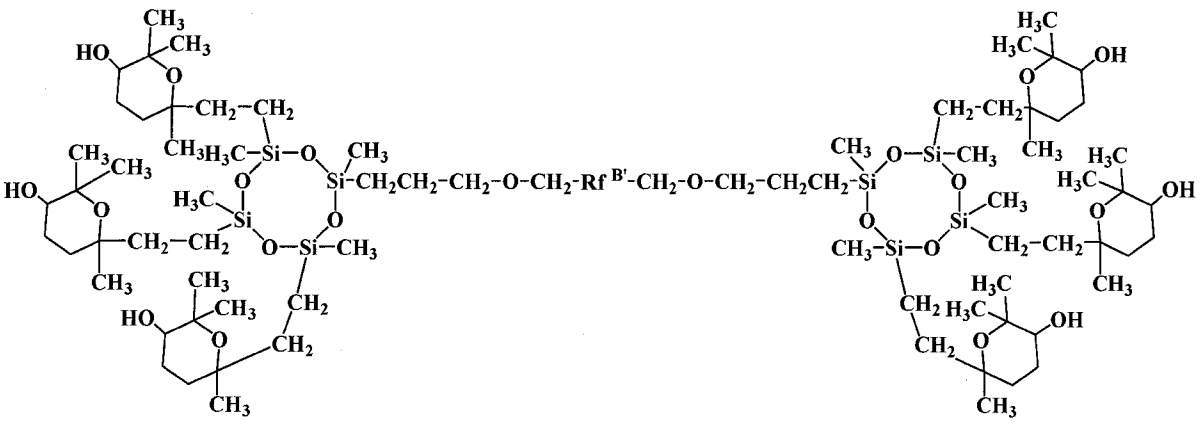
【化57】



【化58】



【化59】



(式中，$Rf^{B'}$、e與上述相同)。

【0112】其次，藉由於上述所得之以式(14)表示之含氟醇化合物導入(甲基)丙烯醯基，可獲得目的之含氟丙烯酸化合物。

作為於此等以式(14)表示之含氟醇化合物導入(甲基)丙烯醯基之方法，其一舉例為與下述式(15)表示之(甲基)丙烯酸鹵化物反應形成酯之方法，又一者舉例為與下述式(16)表示之含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物反應之方法，藉由該等方法，可獲得上述式(2)表示之含氟丙烯酸化合物。

$$XC(=O)CR^3=CH_2 \qquad (15)$$
$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)CR^3=CH_2 \qquad (16)$$

(式中，R^3、X與上述相同)。

【0113】此處，以式(15)表示之(甲基)丙烯酸鹵化物舉例為下述所示者。

$$XC(=O)CH=CH_2$$
$$XC(=O)C(CH_3)=CH_2$$

(式中，X與上述相同)。

特佳為丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯。

【0114】又，作為式(16)表示之含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物舉例為下述所示者。

$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$$
$$O=C=N-CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$$

【0115】該等之(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物可以相對於含氟醇化合物之羥基量之合計饋入等莫耳以上而反應，使羥基全部反應，但若相對於含氟醇化合物1莫耳導入平均1莫耳以上之(甲基)丙烯

醯基即可，亦可使羥基過量而不殘存未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物。具體而言，將反應系中之含氟醇化合物量設為x莫耳，將含氟醇化合物之羥基量合計設為y莫耳時，(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物期望為x莫耳以上2y莫耳以下，特佳為0.6y莫耳以上1.4y莫耳以下。過少之情況，殘存有未完全導入(甲基)丙烯醯基之含氟醇化合物之可能性變高，有使生成物之溶解性變低之可能性。過多時，殘存之(甲基)丙烯酸鹵化物或含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物之去除變困難。

【0116】該等反應亦可根據需要以適當溶劑稀釋進行反應。作為此等溶劑若為不與含氟醇化合物之羥基、(甲基)丙烯酸鹵化物之鹵原子、含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物之異氰酸酯基反應之溶劑，則可無特別限制地使用，具體可舉例為甲苯、二甲苯、異辛烷等之烴系溶劑，四氫呋喃(THF)、二異丙基醚、二丁基醚等之醚系溶劑，丙酮、甲基乙基酮、甲基丁基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮系溶劑，六氟化間二甲苯、三氟甲苯等之氟改性芳香族烴系溶劑，甲基全氟丁基醚等之氟改性醚系溶劑等。該溶劑於反應後可藉減壓餾除等之習知方法去除，亦可根據目的用途直接作為稀釋溶液使用。

溶劑之使用量並未特別限定，但相對於反應成分之全部合計質量較佳為10倍以下。溶劑之使用量過多時，有反應速度大幅降低之危險。

【0117】又，反應之際，亦可根據需要添加聚合抑制劑。作為聚合抑制劑並未特別限制，可使用通常作為丙烯酸化合物之聚合抑制劑使用者。具體可舉例為氫醌、氫醌單甲醚、4-第三丁基兒茶酚、二丁基羥基甲苯等。

聚合抑制劑之使用量只要根據反應條件、反應後之純化條件、最終之使用條件決定即可，並未特別限制，但通常相對於反應成分之全部合計質量為0.01~5,000ppm，特佳為0.1~500ppm。

【0118】使含氟醇化合物與(甲基)丙烯酸鹵化物反應之情況，尤其較佳為與丙烯醯氯、甲基丙烯醯氯反應，生成酯。該酯生成反應係邊混合攪拌上述反應中間物(含氟醇化合物)、受酸劑，邊滴加(甲基)丙烯酸鹵化物而進行。受酸劑可使用三乙胺、吡啶、尿素等。受酸劑之使用量，相對於(甲基)丙烯酸鹵化物之饋入莫耳數，期望為0.9~3倍左右。若過少，則未被捕捉之酸大量殘存，若過多則成為過量之受酸劑難以去除。

【0119】(甲基)丙烯酸鹵化物之滴加係將反應混合物之溫度維持於0~35℃，歷時20~60分鐘進行。隨後，進而持續攪拌30分鐘~10小時。反應結束後，藉餾除、吸附、過濾、洗淨等之方法去除未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物、因反應而產生之鹽及反應溶劑等，可獲得上述式(2)表示之含氟丙烯酸化合物。

【0120】又，反應停止之際，於系內添加甲醇、乙醇等之醇化合物，亦可使未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物酯

化。所生成之(甲基)丙烯酸酯可藉由與未反應之(甲基)丙烯酸鹵化物去除同樣的方法去除，但亦可殘存而直接使用。

【0121】含氟醇化合物與含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物反應之情況，含氟醇化合物與含(甲基)丙烯醯基之異氰酸酯化合物可根據需要與溶劑一起攪拌進行反應。

【0122】該反應中，為了增加反應速度亦可添加適當觸媒。作為觸媒可舉例為例如二丁基錫二乙酸鹽、二丁基錫二月桂酸鹽、二丁基錫二辛酸鹽、二辛基錫二乙酸鹽、二辛基錫二月桂酸鹽、二辛基錫二辛酸鹽、二辛酸亞錫等之烷基錫酯化合物、四異丙氧化鈦、四正丁氧化鈦、四(2-乙基己氧基)鈦[別稱：原鈦酸四(2-乙基己基)酯]、二丙氧基雙(乙醯基丙酮酸)鈦、異丙氧基辛二醇鈦等之鈦酸酯或鈦螯合化合物、四乙醯丙酮酸鋯、三丁氧基單乙醯丙酮酸鋯、單丁氧基乙醯丙酮酸酯雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、二丁氧基雙(乙醯乙酸乙酯)鋯、四乙醯丙酮酸鋯、鋯螯合化合物等。該等不限定於1種，亦可作為2種或其以上之混合物使用，但尤其較佳使用對環境影響較低之鈦化合物或錫化合物。藉由對於反應物總質量，添加0.01~2質量%，較佳0.05~1質量%之該等觸媒，可增加反應速度。

【0123】上述反應係於0~120℃，較佳10~70℃之溫度進行1分鐘~500小時，較佳10分鐘~48小時。反應溫度過低時，有反應速度過慢之情況，反應溫度過高時，有引起作為副反應之(甲基)丙烯醯基之聚合的可能性。

【0124】反應結束後，藉由餾除、吸附、過濾、洗淨等之方法去除未反應之異氰酸酯化合物及反應溶劑等，可獲得以上述式(2)表示之含氟丙烯酸化合物。

【0125】且反應停止之際，於系內添加甲醇、乙醇等之醇化合物，亦可與未反應之異氰酸酯化合物形成胺基甲酸酯鍵。所生成之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類可藉由與未反應之異氰酸酯化合物去除同樣的方法去除，但亦可殘存而直接使用。

【0126】

[成分(C)]

本發明之含氟硬化性組成物中之第三必要成分的成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成。成分(C)亦包含分子內具有胺基甲酸酯鍵之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，或以任意方法於各種聚合物之側鏈或末端導入2個以上(甲基)丙烯醯基之化合物。

【0127】作為此等非氟化丙烯酸化合物(C)，只要為1分子中具有2個以上(甲基)丙烯醯基者即可，可舉例為例如包含1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸環氧乙烷改性二(甲基)丙烯酸酯、異氰脲酸EO改性三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三(甲基)丙烯醯氧基乙基磷酸酯、鄰苯二甲酸氫-(2,2,2-三-(甲基)丙烯醯氧基

甲基)乙酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯等之2~6官能之(甲基)丙烯酸化合物、該等之(甲基)丙烯酸化合物經環氧乙烷、環氧丙烷、表氯醇、脂肪酸、烷基改性物、對環氧樹脂加成(甲基)丙烯酸所得之環氧基(甲基)丙烯酸酯類、及於(甲基)丙烯酸酯共聚物之側鏈導入(甲基)丙烯醯基之共聚物等。

【0128】且胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類亦可使用使聚異氰酸酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應所得者、使聚異氰酸酯與末端二醇之聚酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應所得者、使多元醇與過量之二異氰酸酯反應所得之聚異氰酸酯與具有羥基之(甲基)丙烯酸酯反應所得者。其中，較佳為使選自(甲基)丙烯酸2-羥基乙酯、甲基丙烯酸2-羥基-3-丙烯醯氧基丙酯及季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯之具有羥基之(甲基)丙烯酸酯與選自六亞甲基二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯、甲苯二異氰酸酯、離胺酸二異氰酸酯、降冰片烷二異氰酸酯、1,3-雙(異氰酸酯基甲基)環己烷、亞甲基雙(4-環己基異氰酸酯)、2-甲基-1,3-二異氰酸酯基環己烷、2-甲基-1,5-二異氰酸酯基環己烷及二苯基甲烷二異氰酸酯之聚異氰酸酯反應之胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類。

【0129】成分(C)可單獨使用1種，但為了提高塗佈性或硬化後被膜之特性，亦可調配該複數的化合物來使用。

【0130】尤其較佳使用包含1分子中具有2個以上(甲基)丙烯醯基且不具有胺基甲酸酯鍵之多官能丙烯酸化合物、或該等多官能丙烯酸化合物，與使脂肪族聚異氰酸酯與具有羥基之丙烯酸化合物反應所得之1分子中具有3個以上(甲基)丙烯醯基之多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類所成者之至少2種類之丙烯酸化合物之混合物。

【0131】此處，作為1分子中具有2個以上(甲基)丙烯醯基且不具有胺基甲酸酯鍵之多官能丙烯酸化合物，舉例為三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、山梨糖醇六(甲基)丙烯酸酯及該等經環氧乙烷或環氧丙烷改性之化合物。

【0132】作為使脂肪族聚異氰酸酯與具有羥基之丙烯酸化合物反應所得之1分子中具有3個以上(甲基)丙烯醯基之多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類可例示使六亞甲基二異氰酸酯、降冰片烷二異氰酸酯、異佛酮二異氰酸酯及該等之三聚物、以及該等之2官能、3官能之異氰酸酯類之任一者與脂肪族二醇或脂肪族多元醇反應所得之2官能以上之聚異氰酸酯，與於側鏈具有羥基之聚(甲基)丙烯酸酯類、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油二(甲基)丙烯酸酯、雙(2-(甲基)丙烯醯氧基乙基)羥基乙基異氰脲酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲

基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及該等之環氧乙烷、環氧丙烷改性體之任一者反應者，或脂肪族多元醇及於側鏈具有羥基之聚(甲基)丙烯酸酯類與(甲基)丙烯酸2-異氰酸酯基乙酯或1,1-(雙丙烯醯氧基甲基)乙基異氰酸酯等之具有異氰酸酯基之丙烯酸化合物反應者。

【0133】又，作為成分(C)，不僅為液狀成分，亦可包含微粒子狀之高分子聚物之表面或無機填料微粒子之表面以(甲基)丙烯醯基修飾者。

【0134】本發明之含氟硬化性組成物中，各成分之組成比例期望為相對於成分(C) 100質量份，成分(A)及成分(B)之調配量合計為0.05~50質量份，特佳為0.1~10質量份，且相對於成分(B) 100質量份，成分(A)之調配量為1~100質量份，特佳為3~50質量份之範圍內。相對於成分(C)，成分(A)、(B)之合計相較於此過多時，作為硬塗覆被膜之性能降低，若過少則無法發揮充分之防汙性能。相對於成分(B)，成分(A)之量若相較於此過多，則對於成分(C)之溶解性過於變差，而有產生塗佈不良之虞，若過少，則相對於單獨使用成分(B)未見到差異。

【0135】本發明之含氟硬化性組成物係以上述成分(A)、(B)、(C)之3種成分為必要，僅調配該等者藉由熱、電子束等亦可硬化，但對應於作業性或需要亦可含有該等3成分以外之成分。

【0136】尤其藉由含有光聚合起始劑作為成分(D)，可作成提高使用紫外線作為活性能量線時之硬化性的硬化

性組成物。

【0137】

[成分(D)]

成分(D)之光聚合起始劑若為可藉由紫外線照射而使丙烯酸化合物硬化者，則未特別限定，但較好可舉例為例如苯乙酮、二苯甲酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-羥基環己基-苯基-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基-丙烷-1-酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-甲基-1-(4-甲硫基苯基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮、2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦、1,2-辛二醇-1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲醯基肟)]、乙酮-1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-咔唑-3-基]-1-(O-乙醯基肟)、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙烷-1-酮等，可單獨使用1種亦可併用2種以上。

【0138】成分(D)之含量，可對應於硬化條件及目的之該組成物的物性而適當決定，但例如相對於成分(C) 100質量份，期望為0.1~15質量份，特別是1~10質量份之量。添加量若少於此，則有硬化性降低之情況，若多於此，則有對硬化後之物性影響變大之虞。

【0139】該等成分(A)、(B)、(C)、(D)可以個別化合物之定義中符合構造之1種化合物或複數化合物之混合物

使用。為複數化合物之混合物之情況，考慮調配量時，只要將各化合物群之總質量考慮為各質量即可。

【0140】本發明之含氟硬化性組成物中，進而亦可根據目的，調配作為反應稀釋劑之1官能丙烯酸化合物、硫醇化合物或馬來醯亞胺化合物等之(甲基)丙烯醯基以外之活性能量線反應性化合物、有機溶劑、聚合抑制劑、抗靜電劑、消泡劑、黏度調整劑、耐光安定劑、耐熱安定劑、抗氧化劑、界面活性劑、著色劑及高分子或無機物之填料等。

【0141】作為有機溶劑可舉例為1-丙醇、2-丙醇、異丙醇、正丁醇、異丁醇、第三丁醇、二丙酮醇等之醇類；甲基丙基酮、二乙基酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、環己酮等之酮類；二丙醚、二丁醚、苯甲醚、二噁烷、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚乙酸酯等之醚類；乙酸丙酯、乙酸丁酯、乙酸環己酯等之酯類；甲苯、二甲苯、三乙基苯、烷基苯類之芳香族類等。上述有機溶劑可單獨使用1種，亦可混合2種以上使用。

【0142】溶劑之使用量並未特別限制，但對於成分(A)~(C)之合計100質量份，較佳為20~10,000質量份，特佳為100~1,000質量份。

【0143】且此外，作為聚合抑制劑、抗靜電劑、消泡劑、黏度調整劑、耐光安定劑、耐熱安定劑、抗氧化劑、界面活性劑、著色劑及填料，並未特別限制，可在不損及

本發明目的之範圍內使用習知者。

【0144】再者，在不損及本發明目的之範圍內，亦可含有製造本發明之成分(A)、(B)時產生之副產物、殘存之未反應成分等。作為此等成分，考慮為例如上述式(7)或式(14)所表示之含氟醇化合物作為未反應成分而殘留之情況。

【0145】又，調配有成分(C)及各種添加劑之硬塗覆劑已由各公司銷售有各種者。本發明之含氟硬化性組成物亦可為於此等市售品中添加成分(A)與成分(B)者。作為市售品之硬塗覆劑舉例為例如荒川化學工業(股)「BEAMSET」、大橋化學工業(股)「UBIK」、ORIGIN電氣(股)「UV COAT」、CASHEW(股)「CASHEW UV」、JSR(股)「DESOLITE」、大日精化工業(股)「SEIKABEAM」、日本合成化學(股)「紫光」、藤倉化成(股)「FUJIHARD」、三菱嫘縈(股)「DIYABEAM」、武藏塗料(股)「ULTRAVINE」等。

【0146】又，使用如上述之市售品的硬塗覆劑之情況，亦可根據目的追加調配有機溶劑、聚合抑制劑、抗靜電劑、消泡劑、黏度調整劑、耐光安定劑、耐熱安定劑、抗氧化劑、界面活性劑、著色劑及填料等。

【0147】關於如以上之成分(C)、(D)及其他可任意調配之添加劑，於例如TECHNONET公司編「光硬化技術數據手冊　材料篇(2000年，TECHNONET公司)、光聚合物懇談會編「光聚合物手冊」(1989年，工業調查會)、綜合技

術中心編「UV・EB硬化技術」(1982年，綜合技術中心)、RADTECH研究會編「UV・EB硬化材料」(1992年，CMC)、技術資訊協會編「UV硬化下之硬化不良・阻礙原因及其對策」(2003年，技術資訊協會)、技術資訊協會編「UV硬化樹脂之調配設計、特性評價與新的應用」(2017年，技術資訊協會)、CMC出版編「UV・EB硬化材料・製品之市場實態與展望」(2007年，CMC出版)、SCIENCE&TECHNOLOGY編「UV硬化製程之最適化」(2008年，SCIENCE&TECHNOLOGY)等中列示多種習知者，該等可任意組合使用。

【0148】關於本發明之含氟硬化性組成物之調配方法只要對應於用塗已任意方法進行即可，並未特別限制，但期望在與其他成分混合之前，將成分(A)與成分(B)充分混合，例如將成分(A)與成分(B)以必要之比例混合並根據需要以溶劑稀釋者，與成分(C)及其他成分混合，或者將以溶劑稀釋之成分(A)與以溶劑稀釋之成分(B)混合，並與成分(C)及其他成分混合之方法等為適宜。

【0149】本發明之含氟硬化性組成物之硬化方法並未特別限制，亦可為將包含(A)、(B)、(C)之組成物以適當溶劑稀釋並塗佈者藉由熱或電子束等之活性能量線而硬化者，但於進而含有成分(D)之光聚合起始劑之情況，可利用紫外線硬化。利用紫外線硬化時，紫外線照射可於空氣中進行，但為了防止氧所致之硬化阻礙，較好將氧濃度抑制為5,000ppm以下，特佳為在氮、二氧化碳、氬等惰性氣

體環境下硬化。

【0150】又，作為本發明之含氟硬化性組成物之一般使用形態，若為本發明之含氟硬化性組成物硬化後可密著或接著者則亦可塗佈於任意基材上，但特別可舉例為樹脂基材例如聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚乙烯、聚丙烯、賽璐吩、二乙醯基纖維素、三乙醯基纖維素、乙醯基纖維素丁酸酯、纖維素乙酸酯丙酸酯、環烯烴聚合物、環烯烴共聚物、聚氯乙烯、聚偏氯乙烯、聚乙烯醇、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基戊烯、聚碸、聚醚醚酮、聚醚碸、聚醚醯亞胺、聚醯亞胺、氟樹脂、尼龍、丙烯酸樹脂等之樹脂。該等可對於作成薄膜、板狀及成形構件等之任意形態者使用於其表面。

【0151】又塗佈於薄膜基材時，亦可作成於塗佈・形成含氟硬化性組成物之相反面上塗佈黏著劑之構造，亦可進而配置用以保護黏著劑之脫模薄膜。

【0152】又，前述薄膜基材可為僅由上述舉例之樹脂薄膜所成之基材，但為了提高與本發明之含氟硬化性組成物之密著性，亦可為於前述樹脂薄膜設置底塗層之薄膜基材。作為前述底塗層，舉例為例如聚酯系樹脂、胺基甲酸酯系樹脂、丙烯酸系樹脂等所成者。

【0153】又本發明之含氟硬化性組成物亦可塗佈於硬化・未硬化之不相當於本發明之硬化性組成物層上並硬化。例如，可於硬度、耐久性、抗靜電性、防止捲曲等之

變形性更高之硬化物層上重疊塗佈本發明之含氟硬化性組成物。

【0154】又，基於提高與本發明之含氟硬化性組成物之密著性之目的，樹脂薄膜表面亦可實施藉由噴砂法、溶劑處理法等之表面凹凸化處理、藉由電暈放電處理、鉻酸處理、火焰處理、熱風處理、臭氧・紫外線照射處理、氧化處理等之處理。

【0155】作為將本發明之含氟硬化性組成物塗佈於上述基材或物品之方法，並未特別限制，但可使例如輥塗佈、凹版塗佈、流動塗佈、簾流塗佈、浸漬塗佈、噴霧塗佈、旋轉塗佈、棒塗佈、網版印刷等之習知塗佈方法。

【0156】塗佈後，對塗膜照射活性能量線使其硬化。此處，作為活性能量線，可使用電子束、紫外線等之任意者，但尤其較佳為紫外線。作為紫外線源，較佳為水銀燈、金屬鹵素燈、LED燈。作為紫外線照射量，若過少則殘存未硬化成分，若過多則有塗膜及基材劣化之可能性，故期望於10~10,000 mJ/cm^2，尤其是100~4,000 mJ/cm^{2}之範圍。

【0157】又為了防止氧所致之硬化阻礙，紫外線照射時之照射環境較佳以氮、二氧化碳、氬等之不含氧分子之惰性氣體置換，塗膜表面以具有脫模性且有紫外線透過性之保護層覆蓋，自其上照射紫外線，於基材具有紫外線透過性之情況，亦可於塗膜表面以具有脫模性之保護層覆蓋後，自基材之與塗佈面相反側照射紫外線。且為了有效進

行塗膜之調平或塗膜中之(甲基)丙烯醯基之聚合，於紫外線照射前及照射中亦可以紅外線或熱風乾燥爐等任意方法加熱塗膜及基材。

【0158】作為如此所得之含氟硬化性組成物之硬化物層厚度並未特別限制，但較佳為0.01~5,000μm，特佳為0.05~200μm。

【0159】又，如此所得之本發明之含氟硬化性組成物之硬化物層，較佳可為藉由將離子交換水之2μL液滴自接液後1秒後液面與固體面所成之角度所測定之靜態水接觸角為100°以上，尤其為105°以上，藉由油酸之4μL液滴自接液後1秒後液面與固體面所成之角度所測定之靜態油酸接觸角為60°以上，尤其為65°以上之撥水撥油性表面。又，為了作成上述接觸角，本發明之含氟硬化性組成物之硬化物層較佳塗抹為相對於該硬化物層之全表面積成為平均厚度10nm以上之層的量。又，硬化物層表面較佳不殘存未反應之(甲基)丙烯醯基，因此，期望為於氮、二氧化碳等之惰性氣體環境下硬化物之硬化物層。

【0160】如以上，本發明之含氟硬化性組成物可藉由紫外線等之活性能量線硬化，可於物品表面形成撥水撥油性、防汙性、平滑性、耐磨耗性優異之硬化樹脂層。

【0161】進而，本發明中，提供於表面具有塗佈上述之本發明之含氟硬化性組成物並硬化之硬化被膜之物品。如上述，若使用本發明之含氟硬化性組成物，則可於基材(物品)表面形成具有優異表面特性之硬化被膜(硬化樹脂

層)。尤其，可用於對丙烯酸硬塗層之表面賦予撥水性、撥油性、防汙性。藉此，可對基材賦予難以因指紋、皮脂、汗等之人類油脂、化妝品等而髒汙、難以附著機械油等，且擦拭性亦優異之硬塗層表面。因此，本發明之含氟硬化性組成物可提供對於有因人接觸之人類油脂、化妝品等而汙染之可能性之基材(物品)或有因作業者之人類油脂或機械油等而汙染之可能性之機械內部所用之工程材料薄膜等之表面的防汙塗裝膜或保護膜。

【0162】使用本發明之含氟硬化性組成物形成之硬化被膜(硬化樹脂層)可使用作為平板型電腦、筆記型PC、行動電話・智慧型手機等之攜帶(通訊)資訊終端、數位媒體播放器、電子書閱讀器等之各種機器之框體、手錶型・眼鏡型可穿戴電腦、頭戴式顯示器、液晶顯示器、電漿顯示器、有機EL(電致發光)顯示器、背面投影型顯示器、螢光顯示管(VFD)、場發射投影顯示器、CRT、碳粉系顯示器、量子點(QD)顯示器等之各種平板顯示器及TV畫面等之顯示操作機器表面及該等之內部所使用之各種光學薄膜類、汽車之外裝、鋼琴或傢俱之光澤表面、大理石等之建築用石材表面、廁所、浴室、洗臉台等之有水流之裝飾建材、美術品展示用保護玻璃、展示窗、展示盒、相框用蓋體、手錶、化妝品容器之外裝、裝飾品容器之外裝、汽車窗用玻璃、列車、飛機等之窗玻璃、汽車頭燈、尾燈等之透明玻璃製或透明塑膠製(丙烯酸、聚碳酸酯等)構件、微波雷達等之車用感測器之蓋構件、各種鏡構件等之塗裝膜

及表面保護膜。

【0163】其中尤其可使用作為具有觸控面板顯示器等之以人手指或手掌於畫面上進行操作之顯示輸入裝置之各種機器，例如平板型電腦、筆記型PC、智慧型手機、行動電話、其他攜帶(通訊)資訊終端、智慧型手錶、數位媒體播放器、電子書閱讀器、數位相框、遊戲機、數位相機、數位攝影機、GPS顯示記錄機器、汽車用等之導航裝置、汽車用等之控制面板、自動現金領取存入裝置、現金自動支付機、自動販賣機、數位標牌(電子看板)、保全系統終端、POS終端、遠端遙控器等之各種控制器、車載裝置用面板開關等之顯示輸入裝置等之表面保護膜。

【0164】進而由本發明之含氟硬化性組成物形成之硬化被膜，亦可作為光磁碟、光碟等之光記錄媒體；眼鏡、稜鏡、透鏡片、薄皮膜、偏光板、光學濾光片、凸鏡狀透鏡、菲涅耳透鏡、抗反射膜、各種相機用透鏡、各種透鏡用保護濾光片、光纖或光耦合器等之光學構件・光裝置之表面保護被膜。

【0165】如以上，本發明之含氟硬化性組成物之本質係藉由配置本發明之成分(A)、(B)之化合物中之全氟聚醚構造，而對於成為目的之物品表面賦予撥水性、撥油性、平滑性、防汙性、指紋不易顯眼、指紋擦拭性、耐磨耗性、低折射率特性、耐溶劑性、耐藥品性等之優異性質。

【0166】如此使用本發明之含氟硬化性組成物時，對應於重視調配物之組合、組成比之何種特性，而基於對應

於各用途之習知技術選定適當之使用方法即可。此等習知技術不僅對於含氟之組成物者，亦包含既有之活性能量線硬化性組成物所用之方法，均可包含於檢討之範圍。

【0167】例如，調配調製本發明之含氟硬化性組成物時，除了本發明之成分(A)、(B)以外，組合前述本含氟硬化性組成物中之各種調配物時，於重視低折射率特性或利用其之低反射特性時，使用反應性中空氧化矽或不具有反應性基之中空氧化矽、或作為成分(C)之尤其是3官能以上之非氟系之多官能丙烯酸化合物，且於提高被膜強度或耐擦傷性時，調配適當量之作為成分(C)之2種以上的非氟系多官能丙烯酸化合物，或為了取得硬度與彎曲性之平衡時，進行組合作為成分(C)之非氟系之6官能以上之多官能丙烯酸化合物與3官能以下之丙烯酸化合物等，可基於習知之丙烯酸硬化性組成物調配之見解而容易地類推。

【0168】又藉由塗佈本發明之含氟硬化性組成物獲得物品之情況，例如對薄膜基材進行塗佈時，為了防止干涉條紋而以成為適當塗佈膜厚之方式進行調整，調整薄膜基材之厚度而易於抑制捲曲，或藉由調整基材薄膜之彈性率而抑制含氟硬化性組成物之塗膜硬化後之變形或塗膜龜裂等，可基於對應於各特性之既有條件之組合而進行篩選作業予以選定，可容易藉由本發明與既有技術之組合而達成。

[實施例]

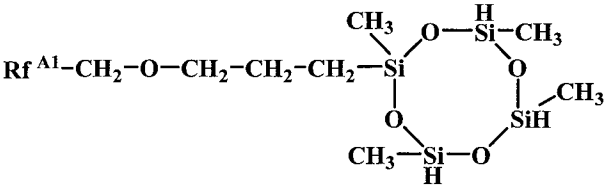
【0169】以下顯示合成例、實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不限定於下述實施例。

【0170】

[合成例1] 含氟丙烯酸化合物(A-1)之合成

於具備回流裝置與攪拌裝置之300mL四頸燒瓶中，饋入下述式(I)表示之化合物100g(Si-H基0.0737莫耳)：

【化60】



(I)

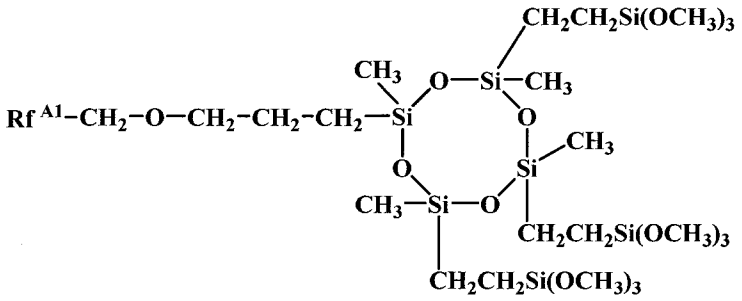
Rf^{A1}：$CF_3O-(CF_2O)_{20.1}(CF_2CF_2O)_{19.8}CF_2-$

(但，$-CF_2CF_2O-$與$-CF_2O-$之重複單位的排列為無規)、下述式(II)之化合物12.0g(0.0811莫耳)：

$CH_2=CH_2Si(OCH_3)_3$ (II)

及六氟化間二甲苯200g，於乾燥空氣環境下邊攪拌邊加熱至90℃。於其中投入鉑/1,3-二乙烯基-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.0884g(以Pt單體計含有2.2×10^{-7}莫耳)，繼續加熱攪拌4小時後停止。由反應液之^{1}H-NMR及IR，確認源自Si-H基之波峰消失。所得反應液進行減壓餾除，獲得以下構造所示之化合物(III) 101.1g。

【化６１】



(III)

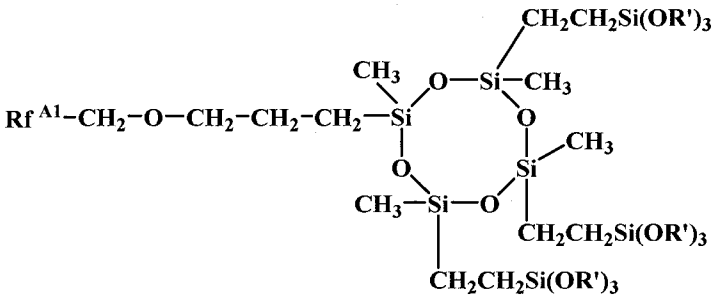
Rf^{A1}：$CF_3O-(CF_2O)_{20.1}(CF_2CF_2O)_{19.8}CF_2-$

於具備回流裝置與攪拌裝置之100mL三頸燒瓶中，饋入上述所得之化合物(III) 20g(以-Si-OCH_3基計為0.0398莫耳)、下述式(IV)表示之化合物(IV) 6.74g(0.0421莫耳)：

$CH_2=CHC(=O)OCH_2Si(CH_3)_2OH$　　(IV)

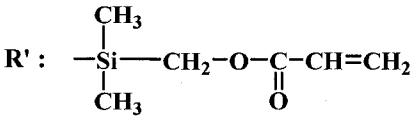
及六氟化間二甲苯40g，於氮氣環境下於40℃攪拌。於其中添加四-2-以基己氧化鈦之10質量%六氟化間二甲苯溶液0.2g，繼續攪拌4小時。冷卻後之反應液回到室溫(25℃，以下同)，投入至500mL之異丙醇中，攪拌1小時後，靜置24小時，所得沉澱物以丙酮50g溶解，以蒸發器於50℃/267Pa之條件餾除1小時，獲得白色軟膏狀物質23.4g。由^{1}H-NMR及IR之結果，確認為下述所示之含氟丙烯酸化合物(A-1)。

【化62】



(A-1)

Rf^{A1}：$CF_3O-(CF_2O)_{20.1}(CF_2CF_2O)_{19.8}CF_2-$

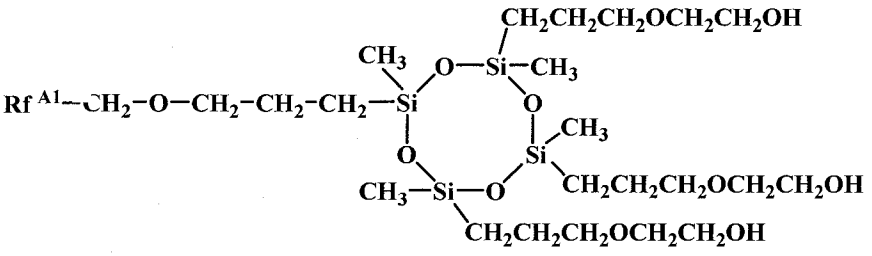
R'：

【0171】

[合成例2] 含氟丙烯酸化合物(A-2)之合成

於乾燥空氣環境下，對於上述合成例1所用之化合物(I) 100.0g (Si-H基量0.0737莫耳)，混合2-烯丙氧基乙醇8.06g (0.0789莫耳)、六氟化間二甲苯50.0g及氯化鉑酸/乙烯基矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.0442g (以Pt單體計含有1.1×10^{-7}莫耳)，於100℃攪拌4小時。由^{1}H-NMR及IR，確認Si-H基消失後，減壓餾除溶劑與過量2-烯丙氧基乙醇，進行活性碳處理，獲得以下式表示之淡無色透明液體之含氟醇化合物(V) 53.6g。

【化63】



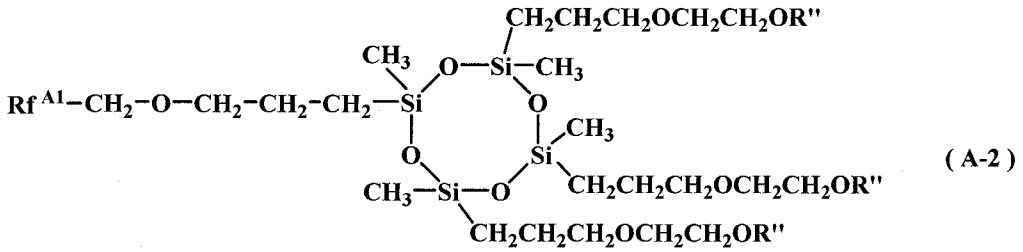
(V)

Rf^{A1}：$CF_3O-(CF_2O)_{20.1}(CF_2CF_2O)_{19.8}CF_2-$

【0172】於乾燥空氣環境下，對於所得液體之含氟醇

化合物(V) 50.0g(羥基量0.0343莫耳)混合THF 50.0g與丙烯醯氧基乙基異氰酸酯4.93g (0.0349莫耳)，加熱至50℃。於其中添加原鈦酸四(2-乙基己酯) 0.15g，於50℃下攪拌24小時。加熱結束後，於80℃/0.266kPa進行減壓餾除，獲得稍白濁之液狀高黏稠物質52.0g。由^{1}H-NMR及IR之結果，確認為下述所示之含氟丙烯酸化合物(A-2)。

【化64】



(A-2)

Rf^{A1}：$CF_3O-(CF_2O)_{20.1}(CF_2CF_2O)_{19.8}CF_2-$

R''：$-C(=O)-NH-CH_2-CH_2-O-C(=O)-CH=CH_2$

【0173】

[合成例3] 含氟丙烯酸化合物(B-1)之合成

於乾燥氮氣環境下，於具備回流裝置與攪拌裝置之5,000mL三頸燒瓶中，投入下述式表示之全氟聚醚1,000g(0.245莫耳)：

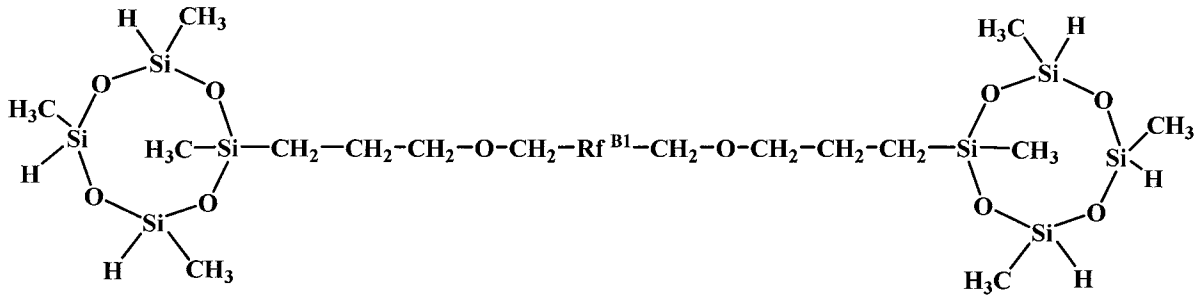
$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-Rf^{B1}-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$

Rf^{B1}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{20.9}(CF_2O)_{21.2}CF_2-$

六氟化間二甲苯1,400g及四甲基環四矽氧烷722g(3.00莫耳)，邊攪拌邊加熱至90℃。於其中投入鉑/1,3-二乙烯基-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.884g(以Pt單體計含有2.2×10^{-6}莫耳)，於內溫維持於90℃以上之狀態繼續攪拌4小時。以^{1}H-NMR確認原料的丙烯醯基消失後，減壓餾

除溶劑與過量之四甲基環四矽氧烷。隨後進行活性碳處理，獲得以下構造所示之無色透明之液狀化合物(VI) 993g。

【化65】

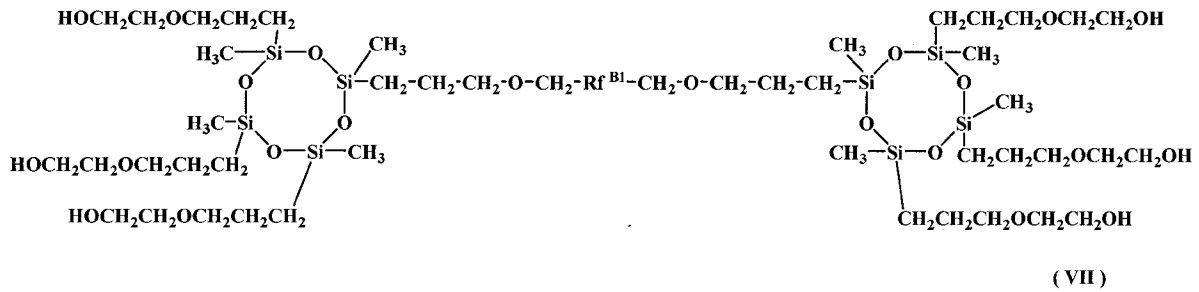


(VI)

Rf^{B1}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{20.9}(CF_2O)_{21.2}CF_2-$

【0174】於乾燥空氣環境下，對於上述所得之化合物(VI) 50.0g (Si-H基量0.0657莫耳)，混合2-烯丙氧基乙醇7.05g(0.0690莫耳)、六氟化間二甲苯50.0g及氯化鉑酸/乙烯基矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.0442g(以Pt單體計含有1.1×10^{-7}莫耳)，於100℃攪拌4小時。以^{1}H-NMR及IR確認Si-H基消失後，減壓餾除溶劑與過量2-烯丙氧基乙醇，進行活性碳處理，獲得以下式表示之淡黃色透明液體之含氟醇化合物(VII) 54.9g。

【化66】



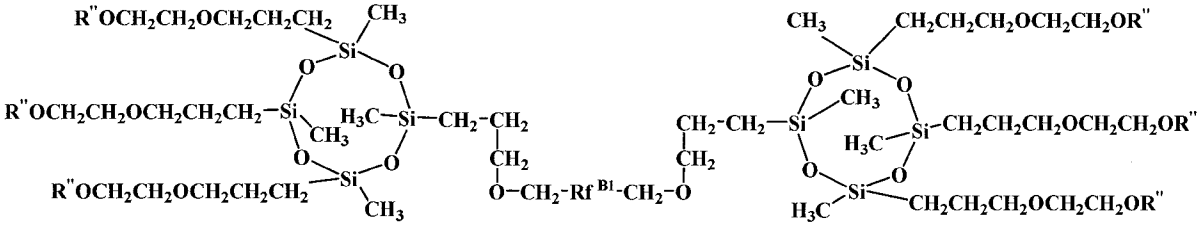
(VII)

Rf^{B1}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{20.9}(CF_2O)_{21.2}CF_2-$

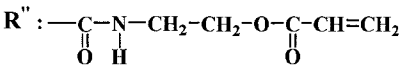
【0175】於乾燥空氣環境下，對於所得含氟醇化合物

(VII) 50.0g(羥基量0.058莫耳)混合THF 50.0g與丙烯醯氧基乙基異氰酸酯9.00g(0.0638莫耳)，加熱至50℃。於其中添加原鈦酸四(2-乙基己酯)0.15g，於50℃下攪拌24小時。加熱結束後，於80℃/0.266kPa進行減壓餾除，獲得淡黃色之膏狀物質58.5g。由^{1}H-NMR及IR之結果，確認為下述所示之含氟丙烯酸化合物(B-1)。

【化67】



(B-1)



Rf^{B1}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{20.9}(CF_2O)_{21.2}CF_2-$

【0176】

[合成例4] 含氟丙烯酸化合物(B-2)之合成

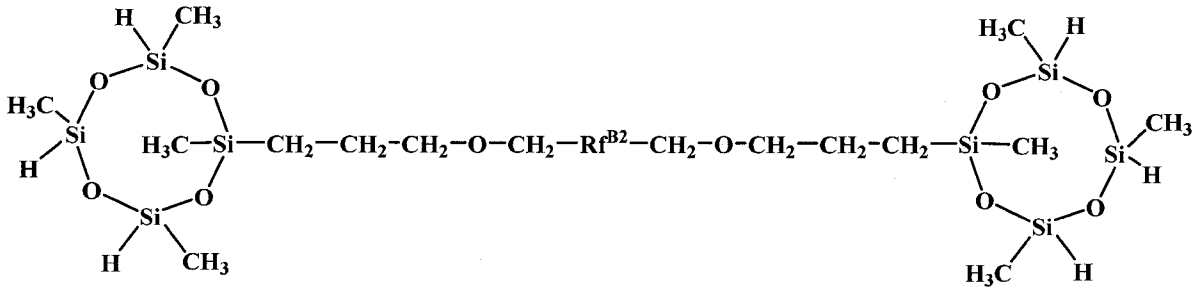
於乾燥氮氣環境下，於具備回流裝置與攪拌裝置之500mL三頸燒瓶中，投入下述式表示之全氟聚醚100g(0.0501莫耳)：

$CH_2=CH-CH_2-O-CH_2-Rf^{B2}-CH_2-O-CH_2-CH=CH_2$
Rf^{B2}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{9.8}(CF_2O)_{9.1}CF_2-$

六氟化間二甲苯100g及四甲基環四矽氧烷121g(0.502莫耳)，邊攪拌邊加熱至90℃。於其中投入鉑/1,3-二乙烯基-四甲基二矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.442g(以Pt單體計含有1.1×10^{-6}莫耳)，於內溫維持於90℃以上之狀態繼續攪拌4小時。以^{1}H-NMR確認原料的丙烯醯基消失後，減壓餾

除溶劑與過量之四甲基環四矽氧烷。隨後進行活性碳處理，獲得下述式所示之無色透明之液狀化合物(VIII) 112g。

【化68】

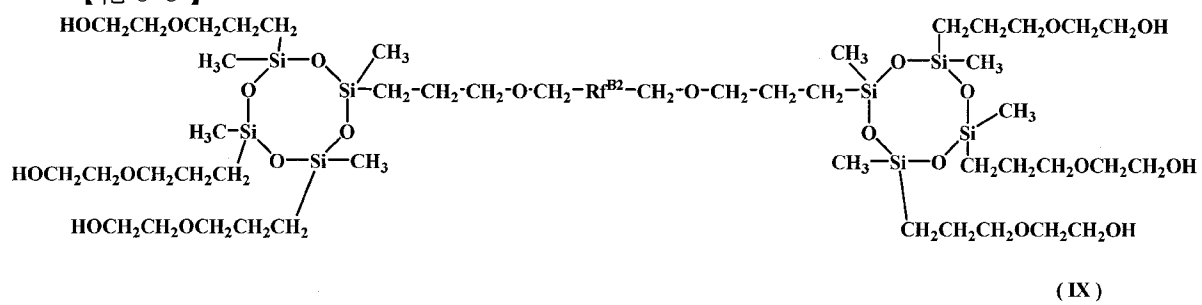


(VIII)

Rf^{B2}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{9.8}(CF_2O)_{9.1}CF_2-$

【0177】於乾燥空氣環境下，對於上述所得之化合物(VIII) 50.0g(Si-H基量0.121莫耳)，混合2-烯丙氧基乙醇15.1g(0.149莫耳)、六氟化間二甲苯100.0g及氯化鉑酸/乙烯基矽氧烷錯合物之甲苯溶液0.0884g(以Pt單體計含有2.2×10^{-7}莫耳)，於100℃攪拌4小時。以^{1}H-NMR及IR確認Si-H基消失後，減壓餾除溶劑與過量2-烯丙氧基乙醇，進行活性碳處理，獲得以下式表示之淡黃色透明液體之含氟醇化合物(IX) 60.2g。

【化69】



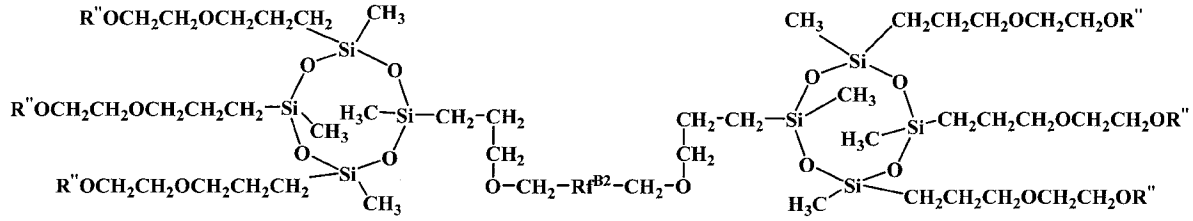
(IX)

Rf^{B2}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{9.8}(CF_2O)_{9.1}CF_2-$

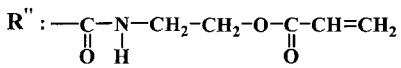
【0178】於乾燥空氣環境下，對於所得含氟醇化合物

(IX) 50.0g(羥基量0.097莫耳)混合THF 50.0g與丙烯醯氧基乙基異氰酸酯17.7g(0.125莫耳)，加熱至50℃。於其中添加二辛基錫二月桂酸鹽0.05g，於50℃下攪拌24小時。加熱結束後，於80℃/0.266kPa進行減壓餾除，獲得淡黃色之高黏度液體63.5g。由^{1}H-NMR及IR之結果，確認為下述所示之含氟丙烯酸化合物(B-2)。

【化70】



(B-2)



Rf^{B2}：$-CF_2O(CF_2CF_2O)_{9.8}(CF_2O)_{9.1}CF_2-$

【0179】

[實施例1~9、比較例1~6]

本發明之含氟硬化性組成物之原料成分示於下述。

(A)含氟丙烯酸化合物

(A-1)合成例1所得之含氟丙烯酸化合物

(A-2)合成例2所得之含氟丙烯酸化合物

(B)含氟丙烯酸化合物

(B-1)合成例3所得之含氟丙烯酸化合物

(B-2)合成例4所得之含氟丙烯酸化合物

(C)非氟化丙烯酸化合物

(C-1)季戊四醇乙氧基四丙烯酸酯

[DAICEL ALLNEX (股)製EBECRYL 40]

(C-2)季戊四醇三丙烯酸酯

(C-3)季戊四醇三丙烯酸酯與六亞甲基二異氰酸酯之反應物所成之多官能丙烯酸酯[共榮社化學(股)製UA-306H]

(D)光聚合起始劑

(D-1)1-羥基環己基苯基酮(商品名：IRGACURE 184，日本BASF(股)製)

(D-2)2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基)苄基]苯基}-2-甲基丙烷-1-酮(商品名：IRGACURE 127，日本BASF(股)製)

【0180】

[含氟硬化性組成物之調製]

成分(A)及(B)均以甲基乙基酮稀釋至20質量%，成分(C)以乙酸丁酯稀釋至40質量%。且將(C-1)之稀釋溶劑自乙酸丁酯更換為2-丙醇並稀釋至40質量%者作為(C-4)進行調配。

以成分(A)~(D)之各成分的溶劑成分除外之調配比成為下述表1之方式混合，獲得含氟硬化性組成物。

【0181】實施例及比較例之成分(A)~(D)之調配比(溶劑成分除外)。

【表1】

	(A)	(A) 調配量 (質量份)	(B)	(B) 調配量 (質量份)	(C)	(C) 調配量 (質量份)	(D)	(D) 調配量 (質量份)
實施例1	(A－1)	0.1	(B－1)	0.9	(C－1)	99	(D－1)	3
實施例2	(A－1)	0.05	(B－1)	0.95	(C－1)	99	(D－1)	3
實施例3	(A－1)	0.3	(B－1)	0.7	(C－2)	99	(D－1)	3
實施例4	(A－1)	0.1	(B－1)	0.9	(C－4)	99	(D－1)	3
實施例5	(A－1)	0.1	(B－2)	0.9	(C－2)	99	(D－1)	3
實施例6	(A－2)	0.05	(B－2)	0.95	(C－4)	99	(D－2)	3
實施例7	(A－2)	0.2	(B－1)	0.8	(C－1)	99	(D－2)	3
實施例8	(A－1)	0.2	(B－1)	0.8	(C－2) (C－3)	79 20	(D－2)	3
實施例9	(A－2)	0.1	(B－1)	0.9	(C－1) (C－3)	49 50	(D－2)	3
比較例1	(A－1)	0.1			(C－1)	99.9	(D－1)	3
比較例2	(A－2)	0.05			(C－4)	99.95	(D－2)	3
比較例3			(B－1)	0.9	(C－1)	99.1	(D－1)	3
比較例4			(B－2)	0.9	(C－2)	99.1	(D－1)	3
比較例5					(C－1)	100	(D－1)	3
比較例6			(B－1)	0.8	(C－2) (C－3)	79.2 20	(D－2)	3

【0182】

塗佈與硬化物之製作

將實施例及比較例之各組成物以線棒No.7塗佈於聚碳酸酯基板上(濕膜厚16.0μm)。塗佈後進行100℃、1分鐘之乾燥後，使用輸送帶式金屬鹵素燈UV照射裝置(PANASONIC電工(股)製)，於氮氣環境中，以累積照射量400 mJ/cm^{2}之紫外線照射塗佈面使組成物硬化，獲得厚度5μm之硬化膜。

【0183】

[組成物之塗佈狀態]

以目視觀察各組成物之塗佈(塗佈表面外觀)。又，針對無法平滑塗佈之組成物未進行其以後之評價。結果示於

表2。

【0184】

[撥水撥油性之評價]

1)水接觸角測定

使用接觸角計(協和界面科學(股)製DropMaster)，測定於硬化膜上滴下水2μL之液滴1秒後之水接觸角。將N=5之平均值作為測定值。結果示於表2。

【0185】

2)油酸接觸角測定

使用接觸角計(協和界面科學(股)製DropMaster)，測定於硬化膜上滴下油酸4μL之液滴1秒後之油酸接觸角。將N=5之平均值作為測定值。結果示於表2。

【0186】

[動摩擦係數之測定]

使用表面性試驗機14FW(新東科學(股)製)以下述條件測定硬化膜對於BEMCOT不織布(旭化成(股)製)之動摩擦係數。結果示於表2。

接觸面積：10mm×35mm

荷重：100g

【0187】

[魔術筆不沾性之評價]

以魔術筆(ZEBRA(股)製HI-MCKEE粗字)於硬化膜表面描繪直線，以目視觀察其不沾程度。結果示於表2。

【0188】

[魔術筆擦拭性評價]

以魔術筆(ZEBRA(股)製HI-MCKEE粗字)於硬化膜表面描繪直線，1分鐘後以面紙輕擦3次，未殘留魔術筆痕跡者評價為「可擦拭」，殘留痕跡者評價為「無法擦拭」。結果示於表2。

【0189】

【表2】

	塗佈表面外觀	水接觸角[°]	油酸接觸角[°]	動摩擦係數	魔術筆不沾性	魔術筆擦拭性
實施例1	平滑	115.1	74.1	0.08	不沾	可擦拭
實施例2	平滑	114.3	73.0	0.09	不沾	可擦拭
實施例3	平滑	116.8	75.4	0.07	不沾	可擦拭
實施例4	平滑	115.5	74.7	0.08	不沾	可擦拭
實施例5	平滑	113.7	71.2	0.10	不沾	可擦拭
實施例6	平滑	115.3	74.4	0.09	不沾	可擦拭
實施例7	平滑	116.4	75.5	0.07	不沾	可擦拭
實施例8	平滑	115.9	75.2	0.07	不沾	可擦拭
實施例9	平滑	115.2	74.2	0.08	不沾	可擦拭
比較例1	柚皮狀	—	—	—	—	—
比較例2	柚皮狀	—	—	—	—	—
比較例3	平滑	113.1	72.1	0.12	不沾	可擦拭
比較例4	平滑	111.2	69.4	0.14	不沾	可擦拭
比較例5	平滑	66.7	10.2	0.68	沾著	無法擦拭
比較例6	平滑	113.1	72.1	0.13	不沾	可擦拭

【0190】如由上述結果所了解，未調配成分(B)，僅調配成分(A)、(C)之比較例1、2之組成物，塗佈性差無法獲得平滑表面，但調配有成分(A)、(B)、(C)之本發明之實施例1~9之組成物可製作平滑塗布面，且，本發明之實施例1~9之組成物與未調配成分(A)而僅調配成分(B)、(C)之比較例3、4、6之組成物、及未調配成分(A)、(B)而僅調配成分(C)之比較例5相比，可形成具有高撥液性與平滑性之表面。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種含氟硬化性組成物，其係以下述成分(A)至成分(C)作為必要成分，成分(A)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之單末端具有三氟甲基，於另一末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基之以下述通式(1)表示之含氟丙烯酸化合物所成，成分(B)係於主鏈具有氟聚醚之直鏈聚合物，且由在1分子之各末端具有2個以上(甲基)丙烯醯基，且1分子中平均具有4~10個(甲基)丙烯醯基之化合物所成，成分(C)係由不含氟聚醚構造，於1分子中平均具有2個以上(甲基)丙烯醯基之非氟化丙烯酸化合物所成，相對於成分(C) 100質量份，成分(A)與成分(B)之調配量合計為0.05~50質量份，且相對於成分(B) 100質量份，成分(A)之調配量為1~100質量份，

$$Rf^{A}-Z^{1}-Q^{1}[X^{1}]_{a} \qquad (1)$$

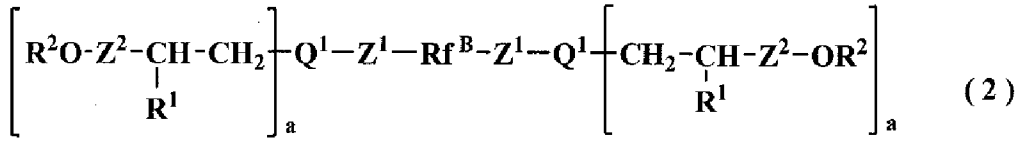
(式(1)中，Rf^{A}係未與Z^{1}鍵結之側的末端為三氟甲基的1價全氟聚醚基，即Rf^{1}-O-Rf^{2}-CF_2-(式中，Rf^{1}係未與氧原子鍵結之側的末端為三氟甲基之可含氧原子之碳數1~10之全氟烷基，Rf^{2}係4種重複單位-CF_2O-、-CF_2CF_2O-、-$CF_2CF_2CF_2O$-、-$CF_2CF_2CF_2CF_2O$-中之1種或複數種以無規排列之2價全氟聚醚基)，Z^{1}係由可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之碳數1~20之2價烴基所成之連結基，其間亦可含有環狀構造，與碳原子鍵結之氫原子之一部分可經氟原子取代，Q^{1}係至少包含(a+1)個矽原子之(a+1)價連結基，亦可成為環狀構造，a為2~5之整數，

X^1獨立為可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基)。

【請求項2】如請求項1之含氟硬化性組成物，其進而含有光聚合起始劑(D)。

【請求項3】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其中Rf^2係以$-(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n-$表示之2價全氟聚醚基(m為1~200之整數，n為1~170之整數，m+n為6~201之整數)。

【請求項4】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其中成分(B)係以下述通式(2)表示之含氟丙烯酸化合物，

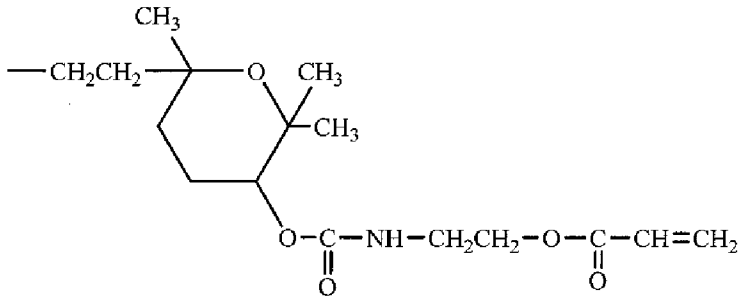


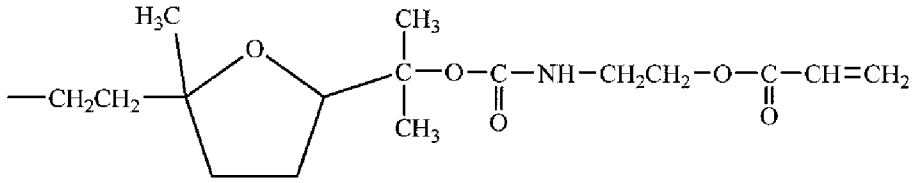
(2)

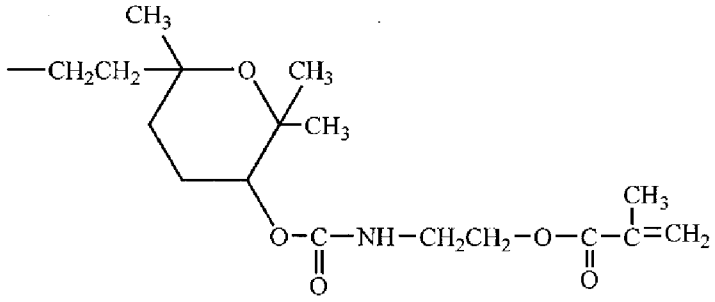
(式中，Rf^B為2價全氟聚醚基，Z^1獨立為由可含有選自氧原子、氮原子及矽原子之至少1種雜原子之碳數1~20之2價烴基所成之連結基，其間亦可含有環狀構造，與碳原子鍵結之氫原子之一部分可經氟原子取代，Q^1獨立為至少包含(a+1)個矽原子之(a+1)價連結基，亦可成為環狀構造，a為2~5之整數，Z^2分別獨立為可含有氧原子及/或氮原子之碳數1~100之2價烴基，其間亦可含有環狀構造，R^1獨立為氫原子或碳數1~8之1價烴基，R^2獨立為氫原子或可含有氧原子及/或氮原子之具有(甲基)丙烯醯基之1價有機基，但R^2於1分子中之各末端具有2個以上，且1分子中平均具有4~10個前述1價有機基)。

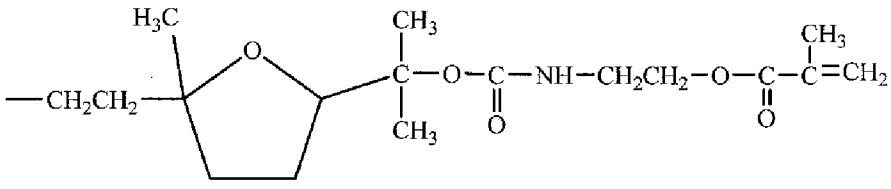
【請求項5】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其中成分(A)中，通式(1)之X^1係以下述任一者表示者，

$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)NHC(CH_3)[CH_2OC(=O)CH=CH_2]_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)CH=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2CH_2OCH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)CH=CH_2]_3$
$-CH_2CH_2Si[OSi(CH_3)_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2]_3$





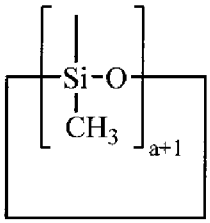


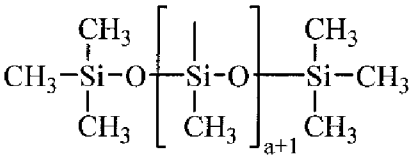


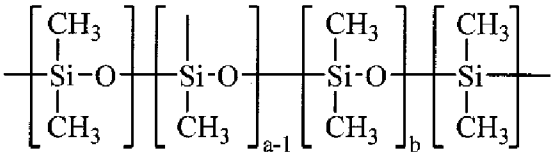
。

【請求項6】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其

中成分(A)中，通式(1)之Q^1係下述任一者所示者，

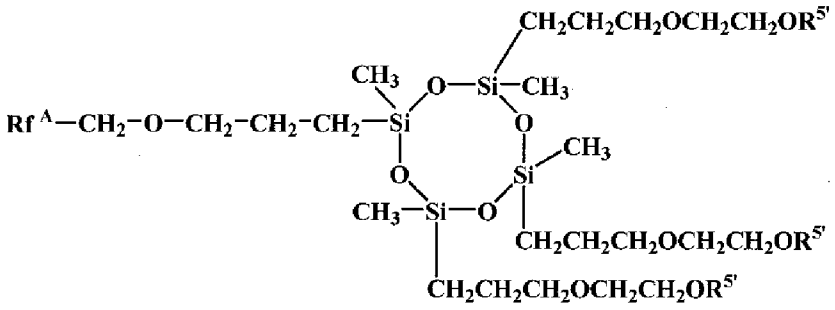


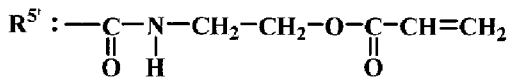


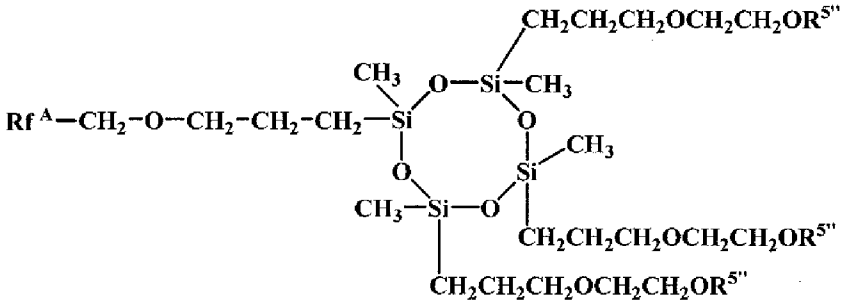


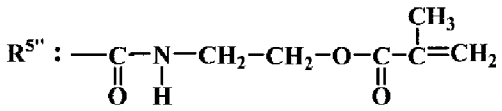
(式中，a為2~5之整數，b為1~5之整數)。

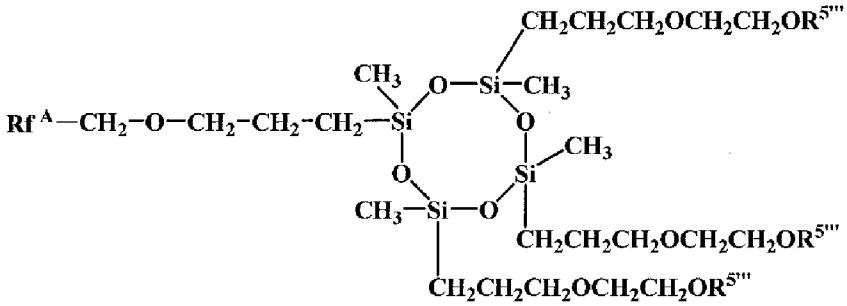
【請求項7】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其中成分(A)中，以通式(1)表示之含氟丙烯酸化合物係選自下述式表示之化合物者，

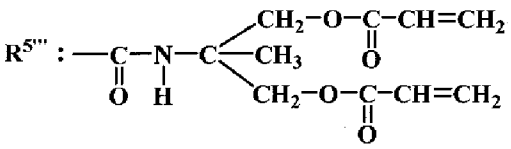


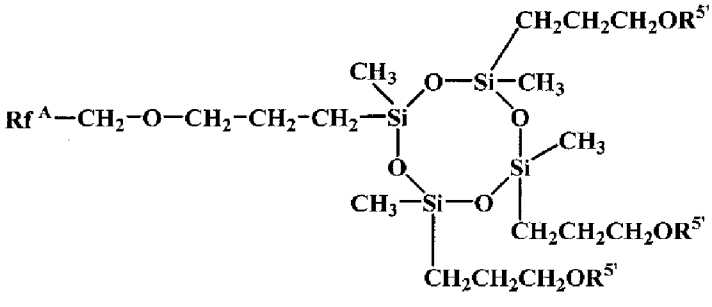


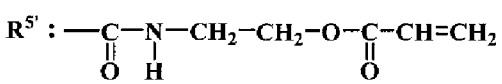


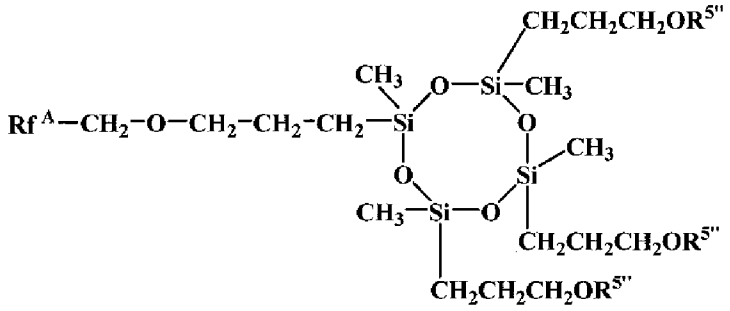


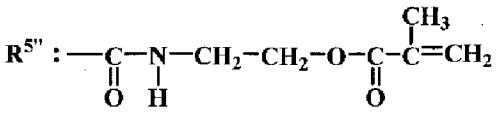


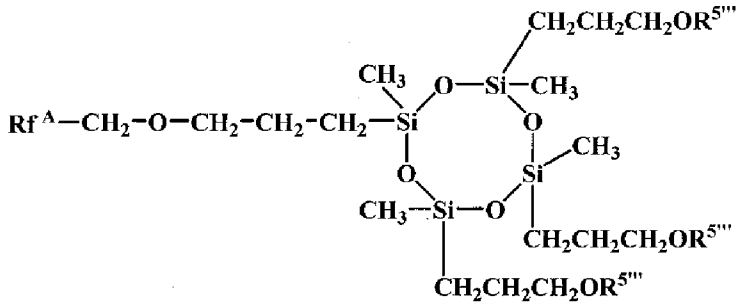


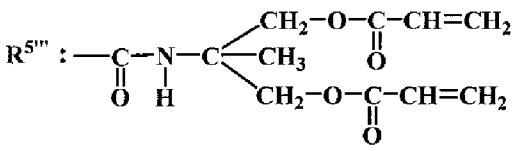


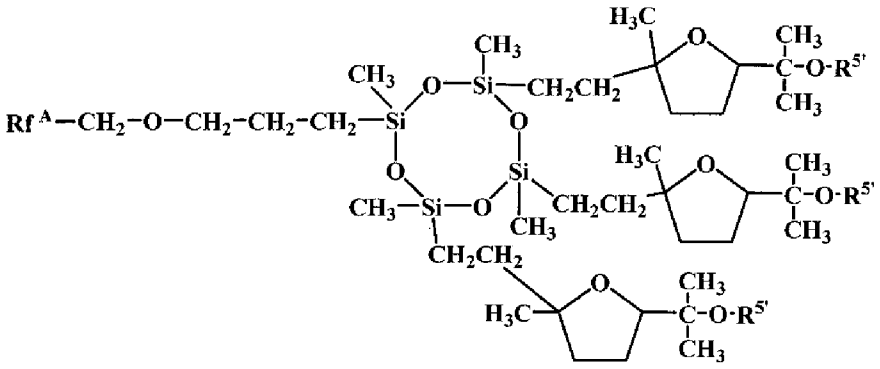


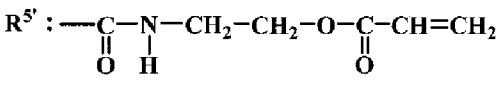


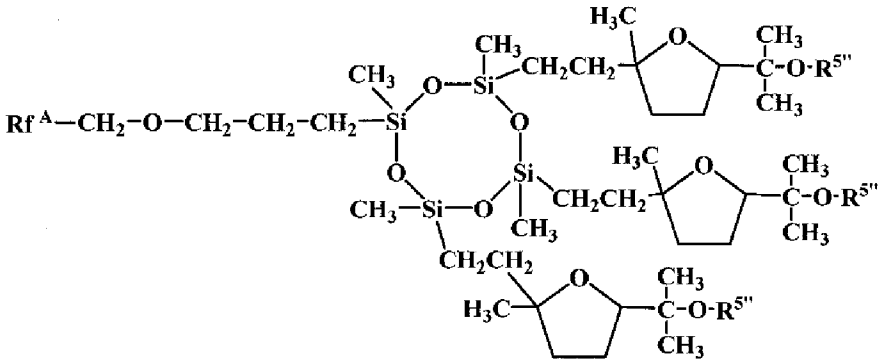


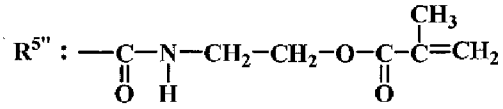


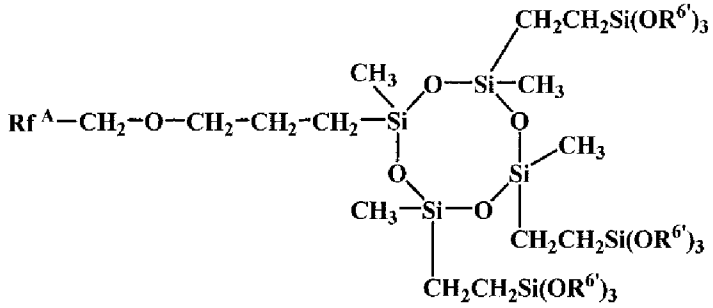


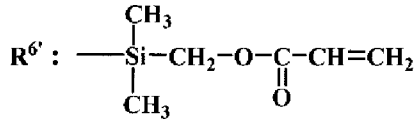


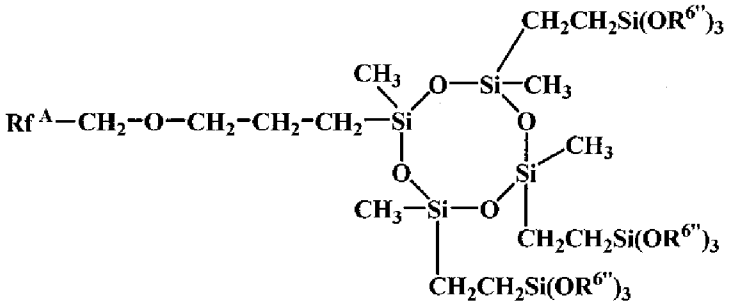


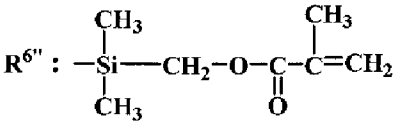










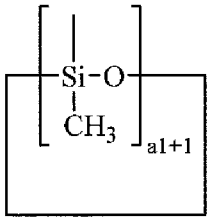


(式中，Rf^A與前述相同)。

【請求項8】如請求項4之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，通式(2)之Z^1係以下述式之任一者表示者，

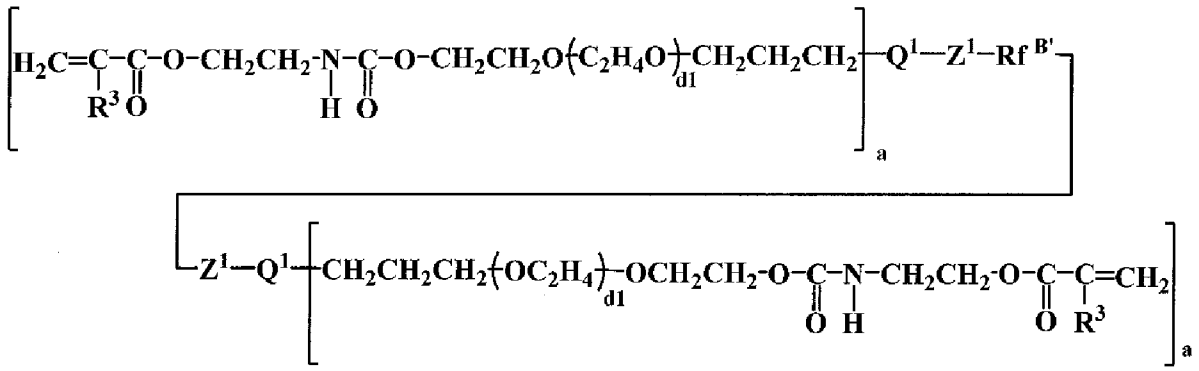
$-CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2-$
$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$ 。

【請求項9】如請求項4之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，通式(2)之Q^1係以下述式表示者，

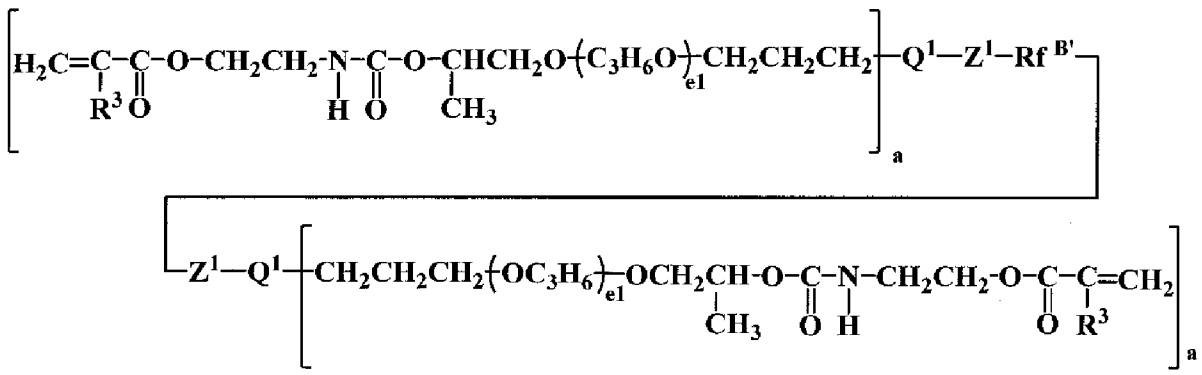


(式中，a1為2或3)。

【請求項10】如請求項4之含氟硬化性組成物，其中成分(B)中，以通式(2)表示之含氟丙烯酸化合物係以下述式(3)或(4)表示之含氟丙烯酸化合物，



(3)



(4)

(式中，Z^1、Q^1、a係如上述，$Rf^{B'}$為 $-CF_2O(CF_2O)_m(CF_2CF_2O)_n-CF_2-$，m為1~200之整數，n為1~170之整數，m+n為6~201之整數，$-(CF_2O)-$與$-(CF_2CF_2O)-$之排列為無規，R^3為氫原子或甲基，d1、e1為0~10之整數)。

【請求項11】如請求項1或2之含氟硬化性組成物，其中成分(C)之非氟化丙烯酸化合物係1分子中具有2個以上(甲基)丙烯醯基且不具有胺基甲酸酯鍵之多官能丙烯酸化合物，或脂肪族聚異氰酸酯與具有羥基之丙烯酸化合物反應所得之1分子中具有3個以上(甲基)丙烯醯基之多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類，或包含2種以上之前述多官能丙烯酸化合物與多官能胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯類之丙烯酸化合物之混合物。

【請求項12】一種防汙性物品，其表面具有如請求項1至11中任一項之含氟硬化性組成物之硬化被膜。