(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0059494
(43) 공개일자 2025년05월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/332 (2006.01) *C08G 65/336* (2006.01)
C08L 71/00 (2006.01) *C09D 171/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 65/3326 (2013.01)
C08G 65/336 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7010767
(22) 출원일자(국제) 2023년08월17일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년04월02일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/029711
(87) 국제공개번호 WO 2024/053357
국제공개일자 2024년03월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2022-143431 2022년09월09일 일본(JP)

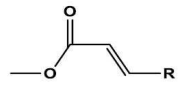
(71) 출원인
신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤
일본 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 4반 1고
(72) 발명자
사카노 야스노리
일본 3790224 군마켄 안나카시 마츠이다마치 히토미 1반지 10 신에쓰 가가꾸 고교 가부시끼가이샤 실리콘 덴시 자이료 기쥬츠 겐큐쇼 내
(74) 대리인
특허법인와이에스장

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **플루오로폴리에테르기 함유 화합물, 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물, 광가교물, 및 이 조성물의 광가교 방법**

(57) 요 약

수평균 분자량 1,000~40,000의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기의 한쪽 또는 양쪽의 말단에, 연결기를 통하여 하기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기를 분자 중에 합계로 1~20개 갖는 신규한 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물이 광중합개시제나 중합금지제를 배합하지 않아도, 보존 안정성이 우수하고, 광 조사에 의해 투명한 가교물(경화물)을 형성할 수 있다.



(1)

(식 중, R은 페닐기이며, 1개 또는 2개의 동종 또는 이종의 치환기를 가지고 있어도 된다.)

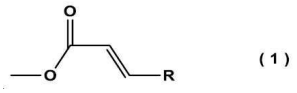
(52) CPC특허분류
C08L 71/00 (2013.01)
C09D 171/00 (2013.01)
C08G 2650/48 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

수평균 분자량 1,000~40,000의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기의 한쪽 또는 양쪽의 말단에, 연결기를 통하여 하기 일반식 (1)



(1)

(식 중, R은 페닐기이며, 1개 또는 2개의 동종 또는 이종의 치환기를 가지고 있어도 된다.)

로 표시되는 1가의 기를 분자 중에 합계로 1~20개 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

청구항 2

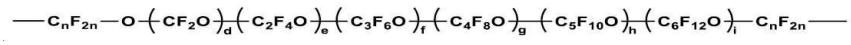
제1항에 있어서, 하기 일반식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

$V\text{-}Rf\text{-}Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$ (2)

(식 중, V는 수소 원자, 불소 원자, 불소 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 $-Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$로 표시되는 1가의 기이다. Rf는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 1,000~40,000의 2가의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기이다. Y는 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자 혹은 규소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 c+1가의 유기 기이다. Q는 독립적으로 단결합, 또는 C, O, H, N, Si, S, F, Cl 및 Br 중 어느 1종류 또는 2종류 이상의 원소로 이루어지는 b+1가의 연결기이며, 환상 구조를 이루고 있어도 된다. R^1은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 유기 기이다. X는 독립적으로 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기 또는 수산기이며, 분자 중의 1~20개의 X가 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기이다. b는 독립적으로 1~9의 정수이며, c는 독립적으로 1~3의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서, 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기가 하기 일반식

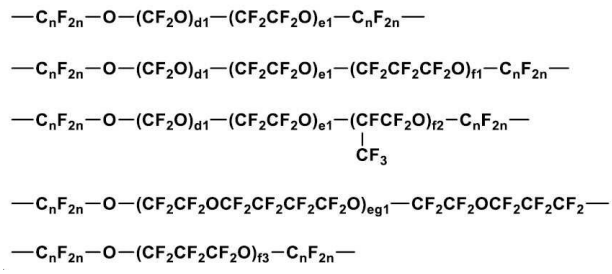


(식 중, n은 단위마다 독립적으로 1~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i는 4~200의 정수이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 내에 나타내지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. 이 퍼플루오로폴리에테르기의 수평균 분자량은 1,000~40,000이다.)

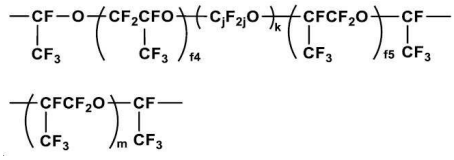
으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기가 하기 구조식으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기로부터 선택되는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.



(식 중, n은 단위마다 독립적으로 1~6의 정수이고, d1, e1, f1, f2는 각각 1 이상의 정수이며, d1, e1, f1, f2의 합계는 각각 4~200의 정수이고, eg1은 2~99의 정수이고, f3은 4~200의 정수이다.)



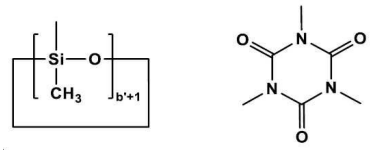
(식 중, j는 1~6의 정수이며, $C_jF_{2j}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되지만, j가 3인 경우는 직쇄상이다. k는 0~6의 정수, f4, f5는 각각 1~100의 정수이며, f4+f5는 2~200의 정수이고, k+f4+f5는 4~200의 정수이다. m은 5~200의 정수이다.)

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기와 플루오로폴리에테르기를 연결하는 연결기가 환상 구조를 포함하는 2~6가의 기인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

청구항 6

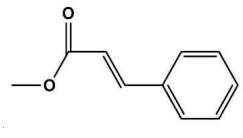
제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기와 플루오로폴리에테르기를 연결하는 연결기가 이하의 어느 하나의 구조를 포함하는 것인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.



(식 중, b'은 2~9의 정수이다.)

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기가 하기 구조식으로 표시되는 신남산 잔기인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.



청구항 8

제2항에 있어서, 상기 일반식 (2)에서의 Y가 하기의 어느 하나로 표시되는 기인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

$-CH_2-$

-C(=O)-

$-CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

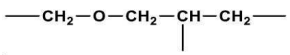
$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2O-$

$-CH_2OCH_2CH_2-$

$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

$-CH_2OCH_2CH(CH_3)CH_2-$



$-C(=O)-NH-$

$-C(=O)-NH-CH_2CH_2-$

$-C(=O)-NH-CH_2CH_2CH_2-$

$-C(=O)-N(CH_3)-Ph-Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

$-C(=O)-NH-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

$-C(=O)-N(CH_3)-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

(식 중, Ph는 페닐렌기이다.)

청구항 9

제2항에 있어서, 상기 일반식 (2)에서의 R^1이 하기의 어느 하나로 표시되는 기인 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

$-C_xH_{2x}-$

$-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_z-$

$-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_zOCH_2CH(CH_3)-$

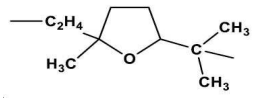
$-C_xH_{2x}SC_yH_{2y}-$

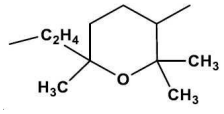
$-C_xH_{2x}COO-C_yH_{2y}-$

$-C_xH_{2x}CONH-C_yH_{2y}-$

$-C_xH_{2x}O(CO)C_yH_{2y}-$

$-C_xH_{2x}ONH(CO)C_yH_{2y}-$



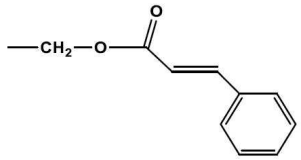


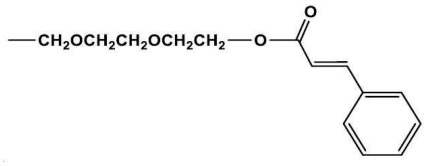
-Ph-

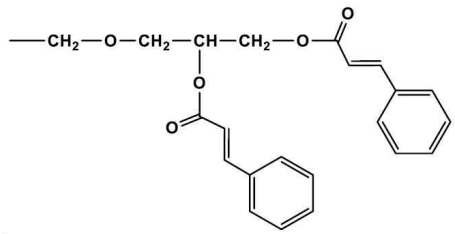
(식 중, x, y는 각각 독립적으로 1~20의 정수이고, z는 1~6의 정수이며, x+y 및 x+z×y는 20 이하이다. Ph는 페닐렌기이다.)

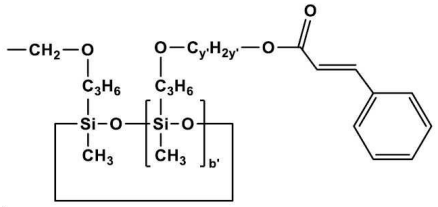
청구항 10

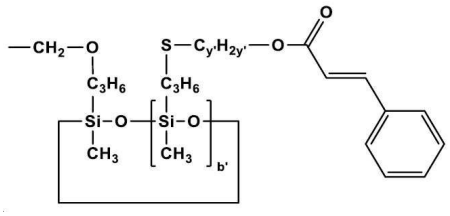
제1항에 있어서, 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

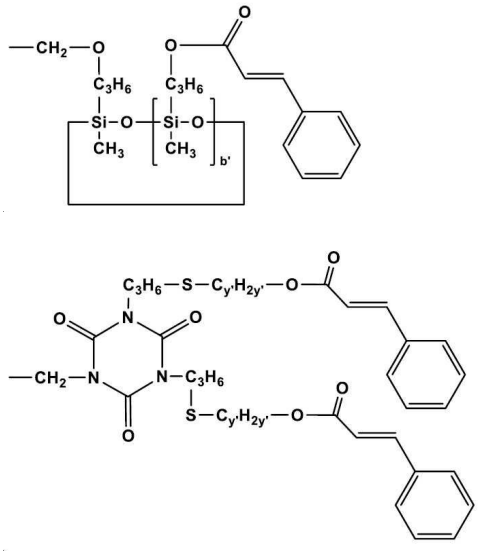












(식 중, b'은 2~9의 정수이며, y'은 단위마다 독립적으로 2~10의 정수이다.)

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

청구항 12

제11항에 있어서, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 0.001~99질량% 함유하는 불소계 용제로 희석된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

청구항 13

제11항에 있어서, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 0.001~99질량% 함유하는 비불소계 용제로 희석된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

청구항 14

제11항에 있어서, 대기압하에서, 비점 200℃ 미만인 성분의 함유율이 1질량% 이하인 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

청구항 15

제11항에 있어서, 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기의 농도가 0.0001~0.002mol/g인 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

청구항 16

제11항에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교물.

청구항 17

제16항에 기재된 광가교물을 갖는 물품.

청구항 18

제17항에 있어서, 광가교물이 피막 형상인 물품.

청구항 19

제11항에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물에 파장 250~350nm의 자외선을 포함하는 광을 조사하는 공정을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광 조사에 의해 가교, 경화시킬 수 있는 보존 안정성이 우수한 플루오로폴리에테르기 함유 화합물, 및 이 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물, 그 광가교물, 이 광가교물을 갖는 물품, 및 이 조성물의 광가교 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 종래, 자외선 등의 광 조사에 의해 경화 가능한 불소 화합물로서는 측쇄에 퍼플루오로알킬기를 갖는 중합성 모노머, 예를 들면, 아크릴산 함불소 알킬에스테르나 메타크릴산 함불소 알킬에스테르를 포함하는 중합체가 널리 알려져 있다. 이들 함불소 아크릴계 화합물은 자외선 조사에 의한 우수한 경화 특성과 불소의 발수성, 발유성, 내약품성, 내용제성, 방오성, 고투명성, 저굴절률을 이용한 용도에의 응용이 널리 시도되고 있다. 예를 들면, 일본 특개 평 6-136062호 공보(특허문헌 1)에는, 측쇄에 함불소 아크릴계 화합물의 반사방지막 용도에의 응용이, 또 일본 특개 평 5-32749호 공보(특허문헌 2)에는, 광파이버의 코팅제로서의 용도가 개시되어 있다.

[0003] 한편, 이들 함불소 아크릴계 화합물은 발수성, 발유성, 내약품성, 방오성, 내용제성의 향상, 굴절률을 더욱 저하시키는 등의 목적을 위해 불소 함유율을 증가시키면, 비불소화 유기 화합물에 대한 용해성이 저하되어, 일반적인 광중합개시제에도 용해되지 않게 되기 때문에, 투명한 경화물이 얻어지지 않거나, 또는 결정성이 증가하여 투명성이 상실되는 등의 문제점이 있었다.

[0004] 그러한 상황 중에, 본 발명자는, 예를 들면, 일본 특개 2006-233172호 공보(특허문헌 3)에 개시하는 바와 같은 자외선 경화가 가능하며, 낮은 굴절률을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능한 함불소 아크릴계 화합물을 제안했다.

[0005] 이들 화합물은 낮은 굴절률을 갖는 투명한 경화물을 형성 가능하지만, 한편으로, 이들 화합물을 함유하는 조성물에는 퍼플루오로폴리에테르기에 의해 변성된 광중합개시제를 별도로 합성하지 않으면 안 되었다. 또 이들 화합물은 가교 구조가 아크릴기의 연쇄 중합이기 때문에, 가교 부분이 조밀하게 되기 쉬워, 단단함이 필요한 용도에는 적합했지만, 예를 들면, 유연성이 필요한 겔 상태의 가교 생성물을 얻는 것은 곤란했다.

[0006] 또한, 일반적으로 중합개시제는 기능을 발현할 때 화학 결합의 개열을 일으켜, 저분자 성분을 발생시킨다. 이 때문에 경화 후에 발생한 저분자 성분에 의해, 광학 부품 용도에서는 경화물의 투명도의 저하, 전자 부품에서는 휘발 성분의 발생 등이 문제가 될 수 있다.

[0007] 또 아크릴계 화합물의 경우, 광뿐만 아니라 열에도 불안정하기 때문에, 실용적인 보존 안정성을 얻기 위해서는, 중합금지제를 필요로 한다. 이들 중합금지제는 그 대부분이 비불소 화합물이며, 중합개시제와 동일한 불소 화합물에 대한 용해성의 문제가 존재한다. 또 그 작용 기구로 인해, 예를 들면, 널리 사용되고 있는 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸과 같이 생물에 대한 유해성 때문에 최근 이용이 제한되고 있는 것도 많아, 환경으로의 배출도 제한되어 가고 있다.

[0008] 그 밖의 본 발명의 화합물의 제법에 관련된 것을 포함하여 이하에 선행기술문헌을 제시한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 특개 평 6-136062호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특개 평 5-32749호 공보

(특허문헌 0003) 일본 특개 2006-233172호 공보

(특허문헌 0004) 일본 특개 2013-237824호 공보

(특허문헌 0005) 일본 특개 2015-189843호 공보

(특허문헌 0006) 일본 특개 2017-190429호 공보

(특허문헌 0007) 일본 특개 2021-175782호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기 사정을 감안하여 행해진 것으로, 본질적으로 광중합개시제나 중합금지제의 배합이 불필요하고, 보존 안정성이 우수하며, 광 조사에 의해 투명한 가교물(경화물)을 형성할 수 있는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물, 및 이 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물, 그 광가교물, 이 광가교물을 갖는 물품, 및 이 조성물의 광가교 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

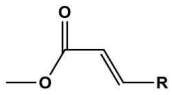
과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는, 상기 목적을 달성하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 수평균 분자량 1,000~40,000의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기의 한쪽 또는 양쪽의 말단에, 연결기를 통하여 후술하는 일반식 (1)로 표시되는 특정 구조의 1가의 기를 분자 중에 합계로 1~20개 갖는 신규한 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물이, 광중합개시제나 중합금지제를 배합하지 않아도, 보존 안정성이 우수하고, 광 조사에 의해 투명한 가교물(경화물)을 형성할 수 있는 것을 발견하고, 본 발명을 이루게 되었다.

[0012] 따라서, 본 발명은 하기의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물 및 이 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물, 그 광가교물, 이 광가교물을 갖는 물품, 및 이 조성물의 광가교 방법을 제공하는 것이다.

[0013] [1]

[0014] 수평균 분자량 1,000~40,000의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기의 한쪽 또는 양쪽의 말단에, 연결기를 통하여 하기 일반식 (1)

[0015] 

(1)

[0016] (식 중, R은 페닐기이며, 1개 또는 2개의 동종 또는 이종의 치환기를 가지고 있어도 된다.)

[0017] 로 표시되는 1가의 기를 분자 중에 합계로 1~20개 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0018] [2]

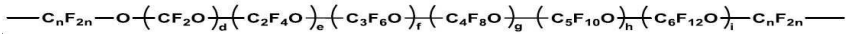
[0019] 하기 일반식 (2)로 표시되는 제1항에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0020] $V\text{-}Rf\text{-}Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$ (2)

[0021] (식 중, V는 수소 원자, 불소 원자, 불소 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 $-Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$로 표시되는 1가의 기이다. Rf는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 1,000~40,000의 2가의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기이다. Y는 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자 혹은 규소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 c+1가의 유기 기이다. Q는 독립적으로 단결합, 또는 C, O, H, N, Si, S, F, Cl 및 Br의 어느 1종류 또는 2종류 이상의 원소로 이루어지는 b+1가의 연결기이며, 환상 구조를 이루고 있어도 된다. R^1은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 유기 기이다. X는 독립적으로 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기 또는 수산기이며, 분자 중의 1~20개의 X가 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기이다. b는 독립적으로 1~9의 정수이며, c는 독립적으로 1~3의 정수이다.)

[0022] [3]

[0023] 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기가 하기 일반식

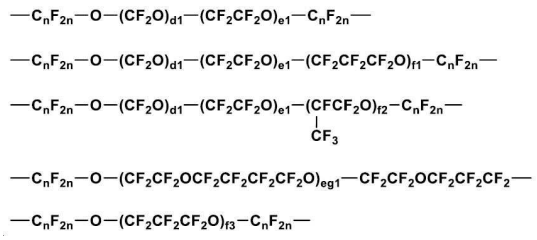
[0024] 

[0025] (식 중, n은 단위마다 독립적으로 1~6의 정수이다. d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수이며, d+e+f+g+h+i는 4~200의 정수이다. 이들 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 되고, 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 내에 나타내지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다. 이 퍼플루오로폴리에테르기의 수평균 분자량은 1,000~40,000이다.)

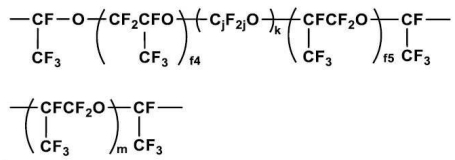
[0026] 으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기인 [1] 또는 [2]에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0027] [4]

[0028] 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기가 하기 구조식으로 표시되는 2가의 퍼플루오로폴리에테르기로부터 선택되는 것인 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0029] 

[0030] (식 중, n은 단위마다 독립적으로 1~6의 정수이고, d1, e1, f1, f2는 각각 1 이상의 정수이며, d1, e1, f1, f2의 합계는 각각 4~200의 정수이고, eg1은 2~99의 정수이고, f3은 4~200의 정수이다.)

[0031] 

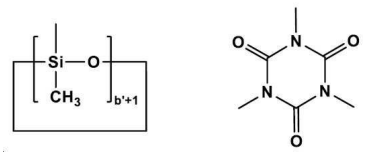
[0032] (식 중, j는 1~6의 정수이며, $C_jF_{2j}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되지만, j가 3인 경우는 직쇄상이다. k는 0~6의 정수, f4, f5는 각각 1~100의 정수이며, f4+f5는 2~200의 정수이고, k+f4+f5는 4~200의 정수이다. m은 5~200의 정수이다.)

[0033] [5]

[0034] 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기와 플루오로폴리에테르기를 연결하는 연결기가 환상 구조를 포함하는 2~6가의 기인 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0035] [6]

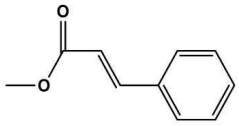
[0036] 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기와 플루오로폴리에테르기를 연결하는 연결기가 이하의 어느 하나의 구조를 포함하는 것인 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0037] 

[0038] (식 중, b'은 2~9의 정수이다.)

[0039] [7]

[0040] 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기가 하기 구조식으로 표시되는 신남산 잔기인 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0041] 

[0042] [8]

[0043] 상기 일반식 (2)에서의 Y가 하기의 어느 하나로 표시되는 기인 [2]~[7] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0044] $-CH_2-$

[0045] -C(=O)-

[0046] $-CH_2CH_2-$

[0047] $-CH_2CH_2CH_2-$

[0048] $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0049] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0050] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0051] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

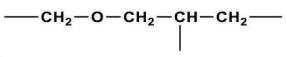
[0052] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0053] $-CH_2O-$

[0054] $-CH_2OCH_2CH_2-$

[0055] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

[0056] $-CH_2OCH_2CH(CH_3)CH_2-$

[0057] 

[0058] -C(=O)-NH-

[0059] $-C(=O)-NH-CH_2CH_2-$

[0060] $-C(=O)-NH-CH_2CH_2CH_2-$

[0061] $-C(=O)-N(CH_3)-Ph-Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0062] $-C(=O)-NH-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0063] $-C(=O)-N(CH_3)-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0064] (식 중, Ph는 페닐렌기이다.)

[0065] [9]

[0066] 상기 일반식 (2)에 있어서의 R^1이 하기의 어느 하나로 표시되는 기인 [2]~[8] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

[0067] $-C_xH_{2x}-$

[0068] $-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_z-$

[0069] $-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_zOCH_2CH(CH_3)-$

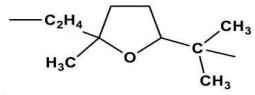
[0070] $-C_xH_{2x}SC_yH_{2y}-$

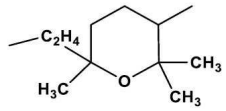
[0071] $-C_xH_{2x}COO-C_yH_{2y}-$

[0072] $-C_xH_{2x}CONH-C_yH_{2y}-$

[0073] $-C_xH_{2x}O(CO)C_yH_{2y}-$

[0074] $-C_xH_{2x}ONH(CO)C_yH_{2y}-$

[0075] 

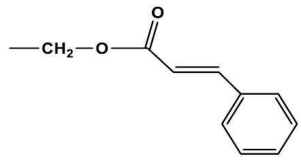
[0076] 

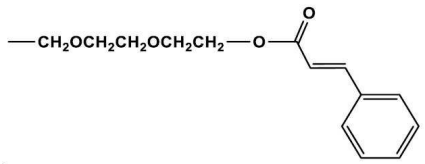
[0077] -Ph-

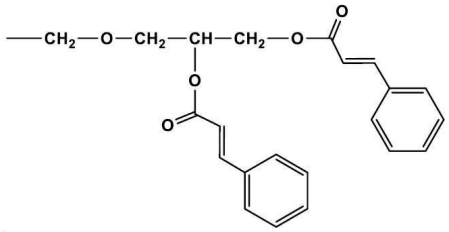
[0078] (식 중, x, y는 각각 독립적으로 1~20의 정수이고, z는 1~6의 정수이며, x+y 및 x+z×y는 20 이하이다. Ph는 페닐렌기이다.)

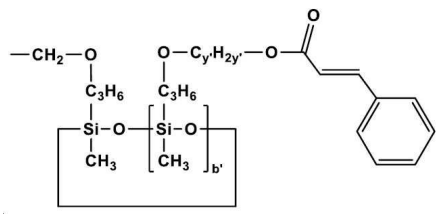
[0079] [10]

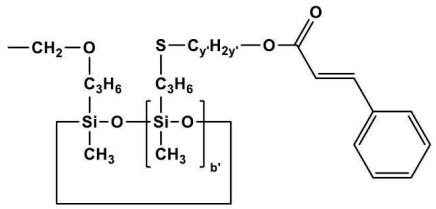
[0080] 하기 식 중 어느 하나로 표시되는 구조를 포함하는 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물.

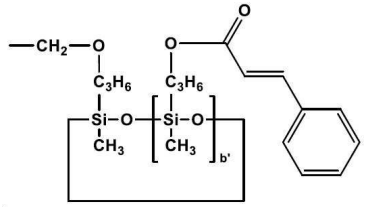
[0081] 

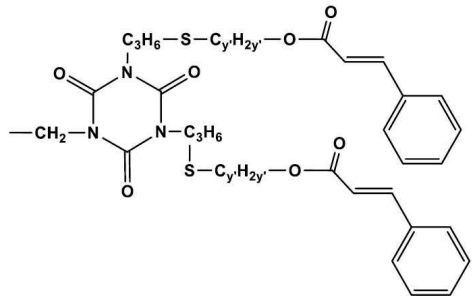
[0082] 

[0083] 

[0084] 

[0085] 

[0086] 

[0087] 

[0088] (식 중, b'은 2~9의 정수이며, y'은 단위마다 독립적으로 2~10의 정수이다.)

[0089] [11]

[0090] [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

[0091] [12]

[0092] 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 0.001~99질량% 함유하는 불소계 용제로 희석된 [11]에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

[0093] [13]

[0094] 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 0.001~99질량% 함유하는 비불소계 용제로 희석된 [11]에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

[0095] [14]

[0096] 대기압하에서, 비점 200℃ 미만인 성분의 함유율이 1질량% 이하인 [11]~[13] 중 어느 하나에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

[0097] [15]

[0098] 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기의 농도가 0.0001~0.002mol/g인 [11]~[14] 중 어느 하나에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물.

[0099] [16]

[0100] [11]~[15] 중 어느 하나에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교물.

[0101] [17]

[0102] [16]에 기재된 광가교물을 갖는 물품.

[0103] [18]

[0104] 광가교물이 피막 형상인 [17]에 기재된 물품.

[0105] [19]

[0106] [11]~[15] 중 어느 하나에 기재된 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물에 파장 250~350nm의 자외선을 포함하는 광을 조사하는 공정을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교 방법.

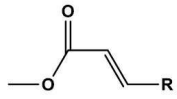
발명의 효과

[0107] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 가열에 의해 가교되지 않기 때문에, 열적으로 안정하여, 장기보존성이 우수하고, 광중합개시제나 중합금지제의 배합이 불필요하기 때문에, 비불소 화합물을 포함하지 않으며, 또 저분자 휘발분을 발생시키지 않아, 투명한 광가교 구조를 형성할 수 있다. 이 때문에 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 각종 광학 부품용 코팅제, 나노임프린트 재료, 전자 부품과 각종 센서의 포팅제, 광경화 3D 프린터 출력 재료 등으로서 유용하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0108] (발명을 실시하기 위한 형태)

[0109] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물은, 수평균 분자량 1,000~40,000의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기의 한쪽 또는 양쪽의 말단에, 연결기를 통하여 하기 일반식 (1)

[0110] 

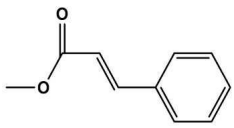
(1)

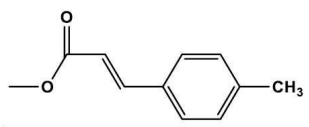
[0111] (식 중, R은 페닐기이며, 1개 또는 2개의 동종 또는 이종의 치환기를 가지고 있어도 된다.)

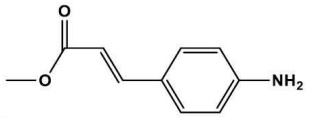
[0112] 로 표시되는 1가의 기를 분자 중에 합계로 1~20개, 바람직하게는 1~12개, 보다 바람직하게는 1~8개 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물이다. 또한, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 있어서, 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 2개 이상 갖는 경우, 식 (1)로 표시되는 1가의 기는 동일해도 이종의 것이어도 된다.

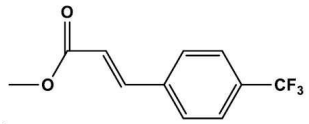
[0113] 여기에서, R은 페닐기이며, 이 페닐기상에, 1개 또는 2개의 동종 또는 이종의 치환기를 가지고 있어도 된다. 페닐기상의 치환기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 옥틸기, 2-에틸헥실기, 노닐기, 데실기 등의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 알킬기, 상기 알킬기의 수소 원자의 일부 또는 전부를 불소 등의 할로겐 원자로 치환한 트리플루오로메틸기 등의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~10, 보다 바람직하게는 탄소수 1~6의 할로겐 치환 알킬기, 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기, 이소프로폭시기, 부톡시기, 이소부톡시기, sec-부톡시기, tert-부톡시기, 헥사데실옥시기, 옥타데실옥시기 등의 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~16, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 알콕시기, 상기 알콕시기의 산소 원자를 유황 원자로 치환한 탄소수 1~20, 바람직하게는 탄소수 1~16, 보다 바람직하게는 탄소수 1~4의 티오알콕시기, 페닐기, 수산기, 아미노기, 니트로기, 니트릴기, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로겐 원자 등을 들 수 있다. R로서는 비치환의 페닐기가 특히 바람직하다.

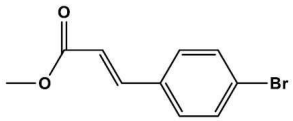
[0114] 식 (1)로 표시되는 1가의 기로서 구체적으로는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

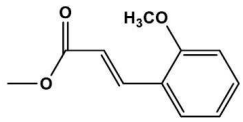
[0115] 

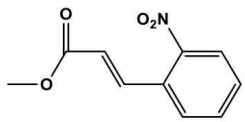
[0116] 

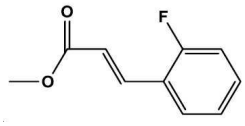
[0117] 

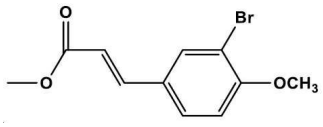
[0118] 

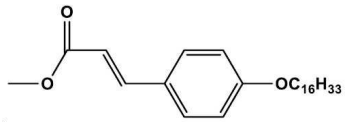
[0119] 

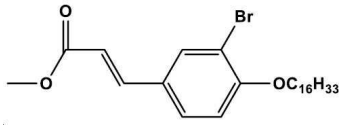
[0120] 

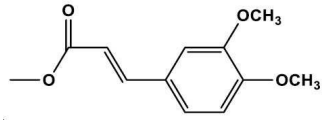
[0121] 

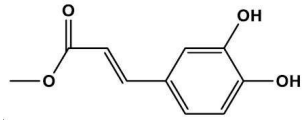
[0122] 

[0123] 

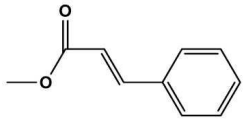
[0124] 

[0125] 

[0126] 

[0127] 

[0128] 식 (1)로 표시되는 1가의 기로서는 하기 구조식으로 표시되는 신남산 잔기인 것이 바람직하다.

[0129] 

[0130] 본 발명의 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로서, 특히 적합하게는 하기 일반식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 들 수 있다.

[0131] $V\text{-}Rf\text{-}Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$ (2)

[0132] (식 중, V는 수소 원자, 불소 원자, 불소 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 $-Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$로 표시되는 1가의 기이다. Rf는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 1,000~40,000의 2가의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기이다. Y는 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자 혹은 규소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 c+1가의 유기 기이다. Q는 독립적으로 단결합, 또는 C, O, H, N, Si, S, F, Cl 및 Br 중 어느 1종류 또는 2종류 이상의 원소로 이루어지는 b+1가의 연결기이며, 환상 구조를 이루고 있어도 된다. R^1은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 유기 기이다. X는 독립적으로 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기 또는 수산기이며, 분자 중의 1~20개, 바람직하게는 1~12개, 보다 바람직하게는 1~8개의 X가 상기 일반식 (1)로 표시되는 1가의 기이다. b는 독립적으로 1~9의 정수이며, c는 독립적으로 1~3의 정수이다.)

[0133] 상기 식 (2)에 있어서, V는 수소 원자, 불소 원자, 모든 또는 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기, 또는 $-Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$로 표시되는 1가의 기이다. 여기에서, 모든 또는 일부의 수소 원자가 불소 원자로 치환되어 있어도 되는 탄소수 1~6의 알킬기로서는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 디플루오로메틸기(CF_2H-), 트리플루오로메틸기(CF_3-), 2,2,2-트리플루오로에틸기(CF_3CH_2-), 1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸기(CF_3CF_2-), 3,3,3-트리플루오로프로필기($CF_3CH_2CH_2$-), 1,1,2,2,3,3,3-헵타플루오로프로필기($CF_3CF_2CF_2$-), 헵타플루오로이소프로필기($(CF_3)_2CF$-), 1,1,2,2,3,3,4,4,4-노나플루오로부틸기($CF_3CF_2CF_2CF_2$-) 등을 예시할 수 있다. V로서는, 이것들 중에서도 특히, 불소 원자 혹은 $-Y[Q(R^1\text{-}X)_b]_c$인 것이 바람직하다.

[0134] 상기 식 (2)에 있어서, Rf는 탄소수 1~6의 퍼플루오로알킬렌기와 산소 원자에 의해 구성되는 수평균 분자량 1,000~40,000의 2가의 직쇄상 퍼플루오로폴리에테르기이며, 탄소수 1~6의 퍼플루오로옥시알킬렌 구조, 특히 이하의 탄소수 1~4의 퍼플루오로옥시알킬렌 구조를 주 반복단위로서 갖는 것이 적합하다.

[0135] $-CF_2O-$

[0136] $-CF_2CF_2O-$

[0137] $-CF(CF_3)CF_2O-$

[0138] $-CF_2CF_2CF_2O-$

[0139] $-CF_2CF_2CF_2CF_2O-$

[0140] 이들 구조는 어느 하나의 단독 중합체, 혹은 복수의 구조로 이루어지는 랜덤 공중합체, 블록 공중합체, 일정한 배열 규칙을 이루는 교호 등의 공중합체이어도 된다.

[0141] 이러한 구조를 갖는 Rf의 예로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 들 수 있다.

[0142] $$-C_nF_{2n}-O-(CF_2O)_d(C_2F_4O)_e(C_3F_6O)_f(C_4F_8O)_g(C_5F_{10}O)_h(C_6F_{12}O)_i-C_nF_{2n}-$$

[0143] 상기 식에 있어서, n은 단위마다 독립하여 1~6, 바람직하게는 1~4의 정수이다. 또, d, e, f, g, h, i는 각각 0~200의 정수, 바람직하게는 d는 0~100의 정수, 특히는 1~50의 정수, e는 0~100의 정수, 특히는 1~50의 정

수, f는 0～100의 정수, 특히는 1～50의 정수, g는 0～100의 정수, h는 0～100의 정수, i는 0～100의 정수이며, d+e+f+g+h+i는 4～200, 바람직하게는 10～150, 보다 바람직하게는 30～150의 정수이다.

[0144] 상기 식에 있어서, 각 단위는 직쇄상이어도 분기상이어도 된다. 또, d, e, f, g, h, i가 붙여진 괄호 내에 나타내지는 각 반복단위는 랜덤하게 결합되어 있어도 된다.

[0145] Rf는 해당하는 구조 부분의 수평균 분자량이 1,000～40,000, 바람직하게는 2,000～25,000의 범위에 포함되어 있으면 되고, 그 분자량 분포(또는 중합도 분포)에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 수평균 분자량이 1,000 미만에서는 불소 원자 함유율의 저하로 인해 목적으로 하는 불소 화합물로서의 특성이 얻어지기 어려워진다. 40,000을 초과하면 점도 증가로 인한 핸들링성의 저하와 말단 작용기의 농도 저하로 인해 가교성의 저하를 초래한다. 또한, 본 발명에 있어서, 분자량(또는 중합도 혹은 반복 단위의 수)은 불소계 용제를 전개 용매로 한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC) 분석에 의한 폴리스티렌 환산의 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)으로서 구해도 되고, ^{1}H-NMR 분석 및 ^{19}F-NMR 분석에 기초하는 말단 구조와 주쇄 구조와의 특성 피크 강도 비율로부터 산출되는 수평균 분자량(또는 수평균 중합도)이어도 된다.

[0146] 이러한 구조를 갖는 Rf의 더욱 적합한 예로서는, 예를 들면, 이하의 구조를 들 수 있다.

$$-C_nF_{2n}-O-(CF_2O)_{d1}-(CF_2CF_2O)_{e1}-C_nF_{2n}-$$

$$-C_nF_{2n}-O-(CF_2O)_{d1}-(CF_2CF_2O)_{e1}-(CF_2CF_2CF_2O)_{f1}-C_nF_{2n}-$$

$$-C_nF_{2n}-O-(CF_2O)_{d1}-(CF_2CF_2O)_{e1}-(CFCF_2O)_{f2}-C_nF_{2n}-$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CF_3$$

$$-C_nF_{2n}-O-(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)_{eg1}-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$$

[0147] $$-C_nF_{2n}-O-(CF_2CF_2CF_2O)_{f3}-C_nF_{2n}-$$

[0148] (식 중, n은 단위마다 독립적으로 1～6의 정수이고, d1, e1, f1, f2는 각각 1 이상의 정수이며, d1, e1, f1, f2의 합계는 각각 4～200, 바람직하게는 10～150의 정수이고, eg1은 2～99의 정수이고, f3은 4～200, 바람직하게는 10～150의 정수이다.)

$$-CF(CF_3)-O-\left(CF_2CF(CF_3)O\right)_{f4}-\left(C_jF_{2j}O\right)_k-\left(CFCF_2O\right)_{f5}-CF(CF_3)-$$

[0149] $$-\left(CFCF_2O\right)_m-CF(CF_3)-$$

[0150] (식 중, j는 1～6, 바람직하게는 2～4의 정수이며, $C_jF_{2j}O$는 직쇄상이어도 분기상이어도 되지만, j가 3인 경우는 직쇄상이다. k는 0～6, 바람직하게는 1～4의 정수이고, f4는 1～100, 바람직하게는 5～80의 정수이고, f5는 1～100, 바람직하게는 5～80의 정수이고, f4+f5는 2～200, 바람직하게는 10～150의 정수이며, k+f4+f5는 4～200, 바람직하게는 10～150의 정수이다. m은 5～200, 바람직하게는 10～150의 정수이다.)

[0151] 특히, V가 수소 원자, 불소 원자, 불소 치환되어 있어도 되는 탄소수 1～6의 알킬기인 경우, Rf는 이하의 구조인 것이 바람직하다.

$$-CF_2O-(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{e1}CF_2-$$

$$-CF_2O-(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{e1}(CF_2CF_2CF_2O)_{f1}CF_2-$$

$$-CF_2O-(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{e1}(CFCF_2O)_{f2}CF-$$

$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad CF_3\qquad CF_3$$

$$-CF_2CF_2CF_2O-(CF_2CF_2CF_2O)_{f3}CF_2CF_2-$$

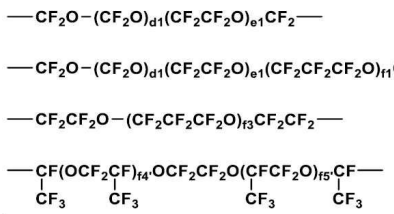
$$-(CFCF_2O)_mCF-$$

$$\quad CF_3\qquad CF_3$$

[0152] $$-CF_2O(CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)_{eg1}CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-$$

[0153] (식 중, d1, e1, f1, f2, d1과 e1과 f1 또는 f2의 합계, f3, m, eg1은 상기와 같다.)

[0154] 또, V가 $-Y[Q(R^1-X)_b]_c$로 표시되는 1가의 기인 경우, Rf는 이하의 구조인 것이 바람직하다.

[0155] 

[0156] (식 중, d1, e1, f1, d1과 e1과 f1의 합계, f3은 상기와 같다. f4'은 1~100, 바람직하게는 5~80의 정수이고, f5'은 1~100, 바람직하게는 5~80의 정수이며, f4'과 f5'의 합계는 4~199, 바람직하게는 10~149의 정수이다.)

[0157] 상기 식 (2)에 있어서, Y는 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자, 불소 원자 혹은 규소 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 c+1가(즉 2~4가, 바람직하게는 2가 또는 3가)의 유기 기(특히는 탄화수소기)이다. 단결합 이외의 Y의 예로서는 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 하기 예시에 있어서, Ph는 페닐렌기이다. 또, 좌측의 결합손은 Rf와, 그 이외의 결합손은 Q(또는 R^1 혹은 X)와 결합하는 것이 바람직하다.

[0158] $-CH_2-$

[0159] $-C(=O)-$

[0160] $-CH_2CH_2-$

[0161] $-CH_2CH_2CH_2-$

[0162] $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0163] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0164] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0165] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

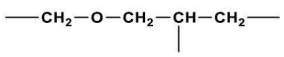
[0166] $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$

[0167] $-CH_2O-$

[0168] $-CH_2OCH_2CH_2-$

[0169] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

[0170] $-CH_2OCH_2CH(CH_3)CH_2-$

[0171] 

[0172] $-C(=O)-NH-$

[0173] $-C(=O)-NH-CH_2CH_2-$

[0174] $-C(=O)-NH-CH_2CH_2CH_2-$

[0175] $-C(=O)-N(CH_3)-Ph-Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0176] $-C(=O)-NH-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0177] $-C(=O)-N(CH_3)-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

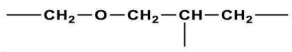
[0178] 그중에서도 특히

[0179] $-CH_2-$

[0180] $-CH_2OCH_2CH_2-$

[0181] $-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$

[0182] $-CH_2OCH_2CH(CH_3)CH_2-$

[0183] 

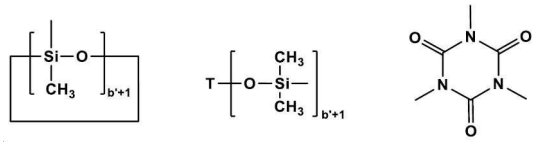
[0184] $-C(=O)-NH-CH_2CH_2CH_2-$

[0185] $-C(=O)-N(CH_3)-Ph-Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

[0186] $-C(=O)-NH-Ph-CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2CH_2CH_2-$

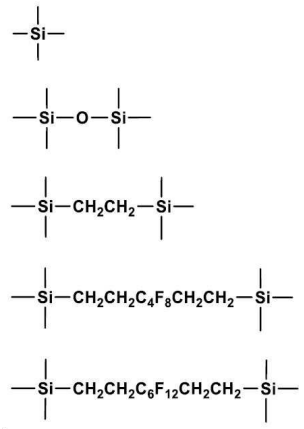
[0187] 가 바람직하다.

[0188] 식 (2)에 있어서, Q는 독립적으로 단결합, 또는 C, O, H, N, Si, S, F, Cl 및 Br 중 어느 1종류 또는 2종류 이상의 원소로 이루어지는 b+1가(즉 2~10가, 바람직하게는 3~7가)의 연결기이며, 환상 구조를 이루고 있어도 된다. 단결합 이외의 Q로서는 특히 탄소 원자, 질소 원자, 규소 원자, 및 이하의 구조를 제시할 수 있다. 또한, 하기 예시에 있어서, (b'+1)개의 각 유닛 등의 결합손은 Y 및 ()로 묶인 b개의 R^1 중 어느 하나의 기와 결합한다.

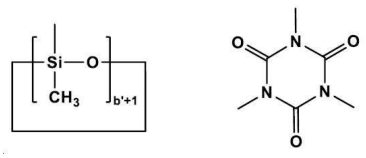
[0189] 

[0190] (식 중, b'은 2~9, 바람직하게는 2~6의 정수이다. T는 (b'+1)가의 연결기이다.)

[0191] 여기에서, T는 (b'+1)가의 연결기(즉 3~10가, 바람직하게는 3~7가의 연결기)이며, 예를 들면, 이하의 것을 예시할 수 있다.

[0192] 

[0193] Q로서는 특히 이하의 어느 하나의 구조가 바람직하다.

[0194] 

[0195] (식 중, b'은 상기와 같다.)

[0196] 상기 식 (2)에 있어서, R^1은 독립적으로 단결합, 또는 산소 원자, 질소 원자 혹은 유황 원자를 포함하고 있어도 되는 탄소수 1~20의 2가의 유기 기(특히는 탄화수소기)이며, 에테르 결합, 에스테르 결합, 아미드 결합, 우레탄 결합 혹은 술피드 결합을 포함하고 있어도 되고, 환상 구조를 포함하고 있어도 된다. 예를 들면, 단결합 이외의 적합한 구조로서 이하의 것을 들 수 있다. 또한, 하기 예시에 있어서, 좌측의 결합손이 Q(또는 Y)와, 우측의 결합손이 X와 결합하는 것이 바람직하다.

[0197] $-C_xH_{2x}-$

[0198] $-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_z-$

[0199] $-C_xH_{2x}(OC_yH_{2y})_zOCH_2CH(CH_3)-$

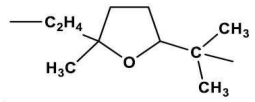
[0200] $-C_xH_{2x}SC_yH_{2y}-$

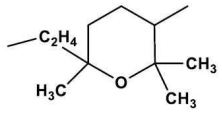
[0201] $-C_xH_{2x}COO-C_yH_{2y}-$

[0202] $-C_xH_{2x}CONH-C_yH_{2y}-$

[0203] $-C_xH_{2x}O(CO)C_yH_{2y}-$

[0204] $-C_xH_{2x}ONH(CO)C_yH_2y-$

[0205] 

[0206] 

[0207] -Ph-

[0208] (식 중, x, y는 각각 독립적으로 1~20의 정수, 바람직하게는 x는 1~10의 정수, y는 2~10의 정수이고, z는 1~6, 바람직하게는 1~3의 정수이며, x+y 및 x+z×y는 20 이하이다. Ph는 페닐렌기이다.)

[0209] 그중에서도 특히 바람직한 구조로서 이하의 것을 제시할 수 있다.

[0210] $-C_3H_6-$

[0211] $-C_3H_6OC_2H_4-$

[0212] $-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2-$

[0213] $-C_3H_6OC_2H_4-$

[0214] $-C_3H_6SC_2H_4-$

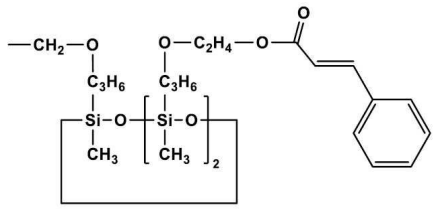
[0215] $-C_3H_6SC_6H_{12}-$

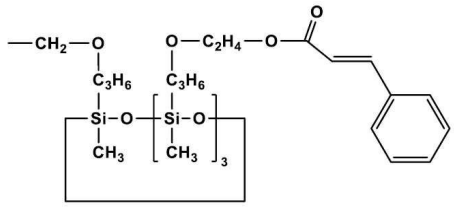
[0216] 또한, 상기 식 (2)에 있어서, Y, Q, R^1의 모두가 단결합인 경우는 없으며, Rf와 X의 사이에 Y, Q, R^1로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 갖는 연결기가 존재하는 것이다.

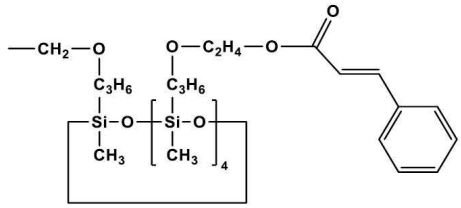
[0217] 상기 식 (2)에 있어서, X는 독립적으로 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기 또는 수산기이며, 분자 중의 1~20개, 바람직하게는 1~12개, 보다 바람직하게는 1~8개의 X가 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기이다. 또, X는 식 (1)로 표시되는 1가의 유기 기뿐인 것이 바람직하다.

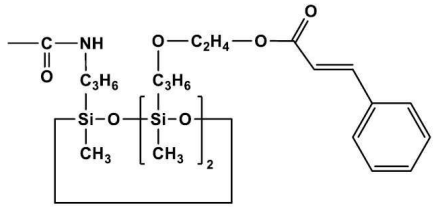
[0218] 상기 식 (2)에 있어서, b는 독립적으로 1~9, 바람직하게는 1~6의 정수이며, c는 독립적으로 1~3의 정수, 바

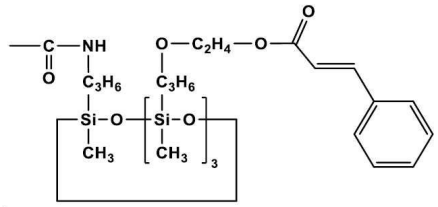
람직하게는 1 또는 2이다.

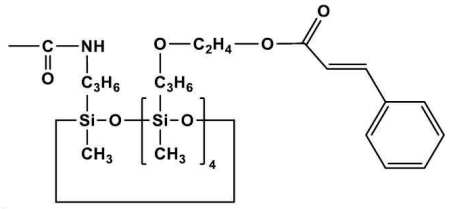
[0219] 

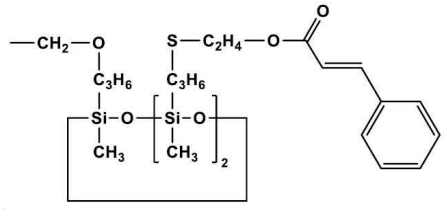
[0220] 

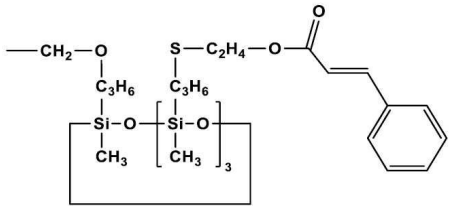
[0221] 

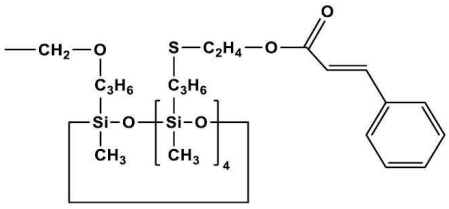
[0222] 

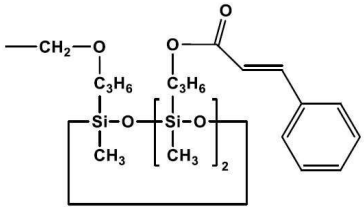
[0223] 

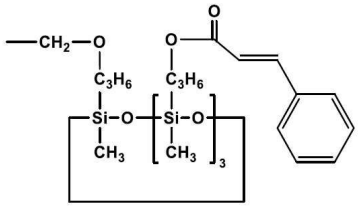
[0224] 

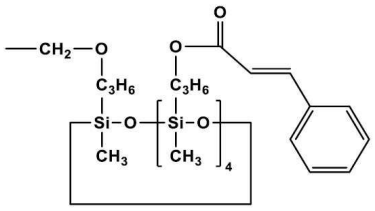
[0225] 

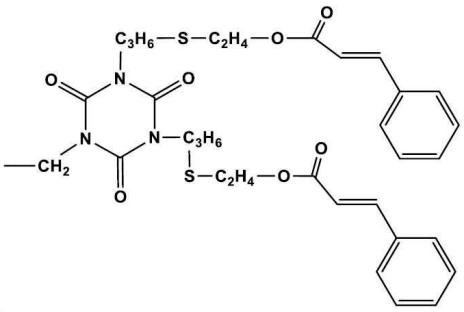
[0226] 

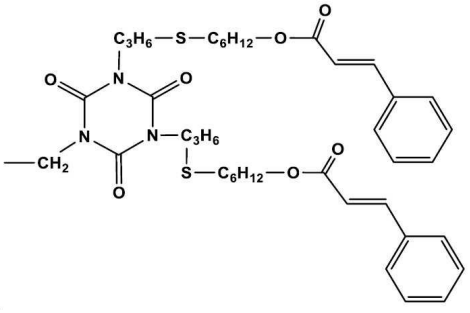
[0227] 

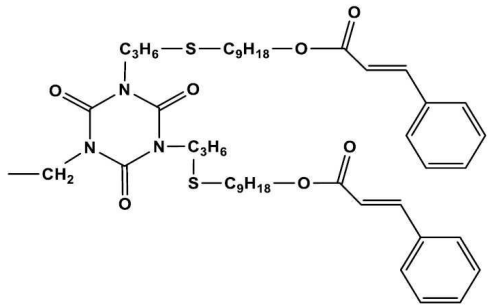
[0228] 

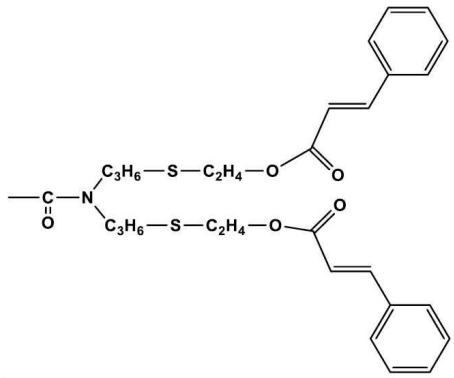
[0229] 

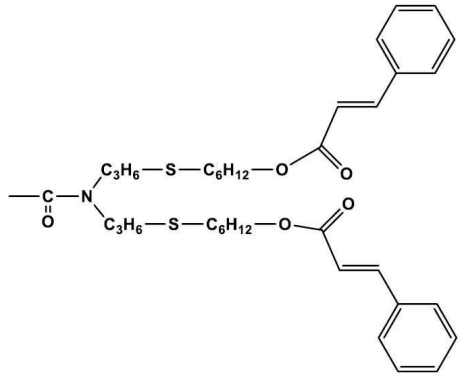
[0230] 

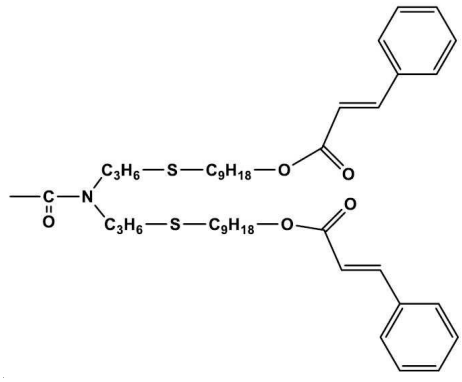
[0231] 

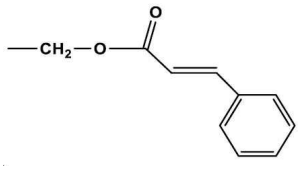
[0232] 

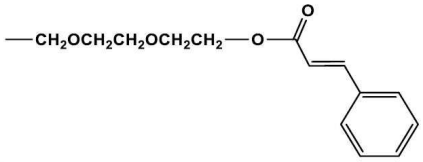
[0233] 

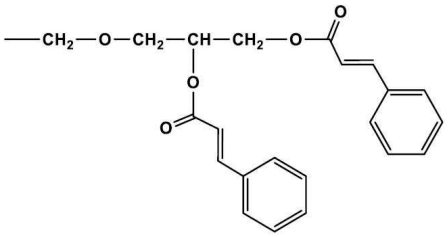
[0234] 

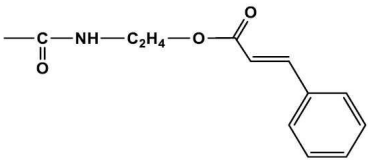
[0235] 

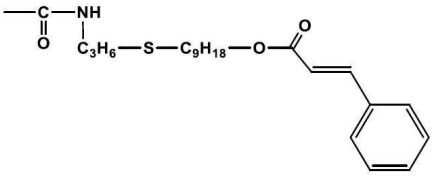
[0236] 

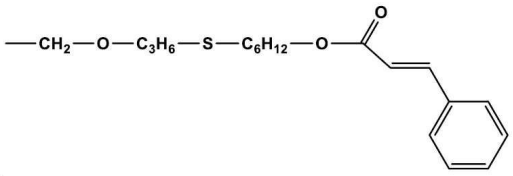
[0237] 

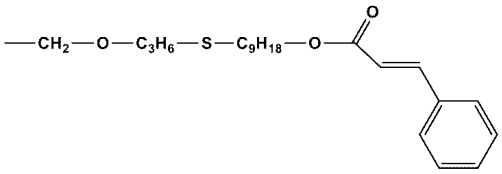
[0238] 

[0239] 

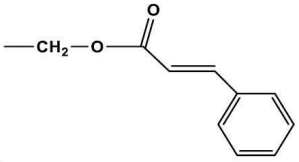
[0240] 

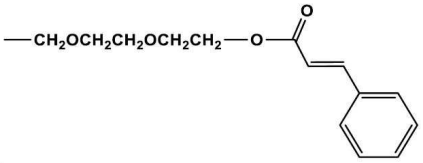
[0241] 

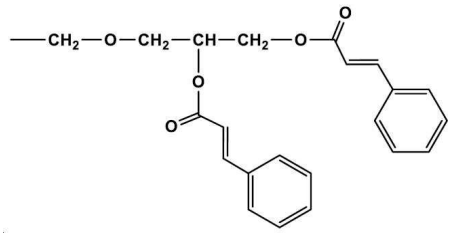
[0242] 

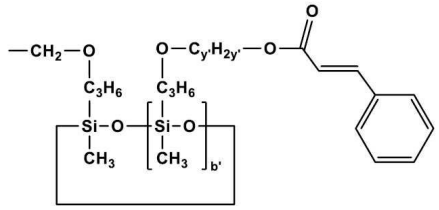
[0243] 

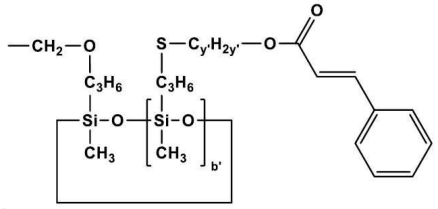
[0244] 이것들 중에서도 하기 식으로 표시되는 구조가 바람직하다.

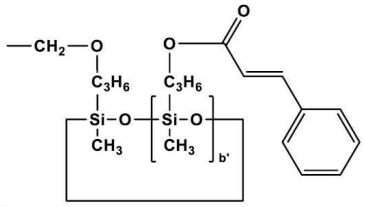
[0245] 

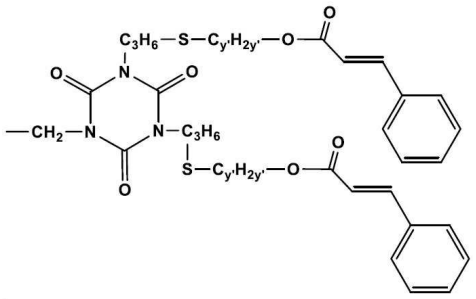
[0246] 

[0247] 

[0248] 

[0249] 

[0250] 

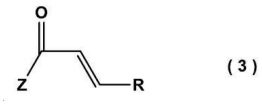
[0251] 

[0252] (식 중, b'은 상기와 같으며, y'은 단위마다 독립적으로 2～10의 정수이다.)

[0253] 본 발명에 있어서의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 특히 구체적인 예로서 이하의 2종류의 방법을 들 수 있다.

[0254] [제조방법 1]

[0255] 제1 제조 방법으로서는, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에, 이하의 일반식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물을 반응시켜 에스테르 결합을 형성하는 방법이다.

[0256]  (3)

[0257] (식 중, R은 상기와 같다. Z는 할로겐 원자이며, 특히 염소 원자가 바람직하다.)

[0258] 여기에서, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물로서는 trans-신나모일클로리드, trans-4-메틸신나모일클로리드, trans-3-메틸신나모일클로리드, trans-2-메틸신나모일클로리드, trans-4-(트리플루오로메틸)신나모일클로리드, trans-4-브로모신나모일클로리드, trans-3-브로모신나모일클로리드, trans-2-브로모신나모일클로리드, trans-4-

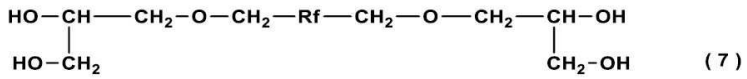
플루오로신나모일클로리드, trans-3-플루오로신나모일클로리드, trans-2-플루오로신나모일클로리드, trans-4-메톡시신나모일클로리드, trans-3-메톡시신나모일클로리드, trans-2-메톡시신나모일클로리드, trans-4-헥사데실옥시신나모일클로리드, trans-3-브로모-4-헥사데실옥시신나모일클로리드, trans-3-브로모-4-메톡시신나모일클로리드 등을 예시할 수 있다. 이것들 중에서도 trans-신나모일클로리드가 바람직하다.

[0259] 또, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물은 특별히 그 구조를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 이하에 나타내는 일반식 (4), (5), (6), (7)로 표시되는 구조의 것을 들 수 있다.

[0260] $F\text{-}Rf\text{-}CH_2OH$ (4)

[0261] $HOCH_2\text{-}Rf\text{-}CH_2OH$ (5)

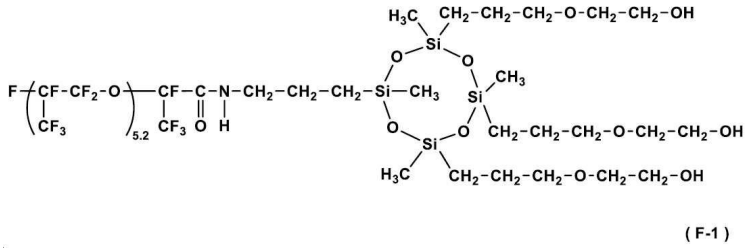
[0262] $HO(CH_2CH_2O)_{z1}CH_2\text{-}Rf\text{-}CH_2(OCH_2CH_2)_{z1}OH$ (6)

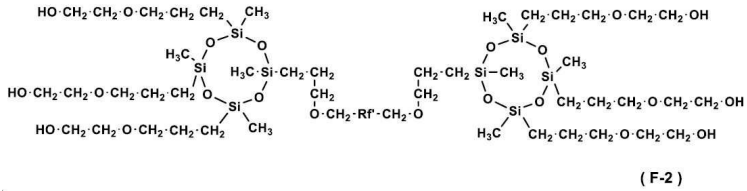
[0263] 
(7)

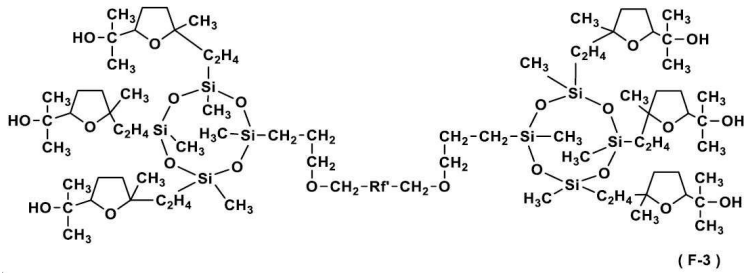
[0264] (식 중, Rf는 상기와 같고, z1은 독립적으로 1~6의 정수이다.)

[0265] 또, 시판되고 있는 말단에 히드록시기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물로서, 솔베이 스페셜리티 폴리머즈사의 Fomblin D2, Fomblin D4000, Fomblin D6000 등의 Fomblin D 시리즈, Fomblin T4, Fluorolink 5147X, Fluorolink 5148X를 들 수 있다.

[0266] 또한 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 공지에서 적합한 구조로서, 일본 특개 2013-237824호 공보(특허문헌 4)에 예시되어 있는 이하의 화합물,

[0267] 
(F-1)

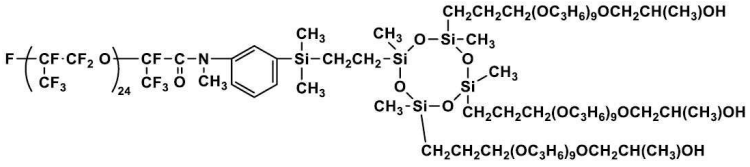
[0268] 
(F-2)

[0269] 
(F-3)

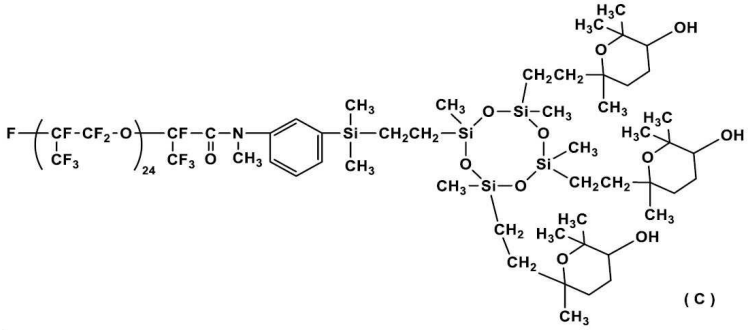
[0270] $Rf':\text{-}CF_2(OCF_2CF_2)_q(OCF_2)_pOCF_2\text{-}$

[0271] (q/p=0.9, p+q≒45)

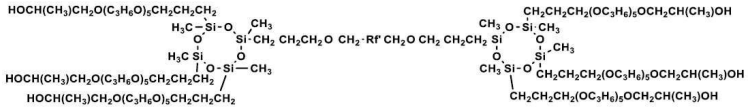
[0272] 일본 특개 2015-189843호 공보(특허문헌 5)에 예시되어 있는 이하의 화합물,



[0273] (B)



[0274] (C)

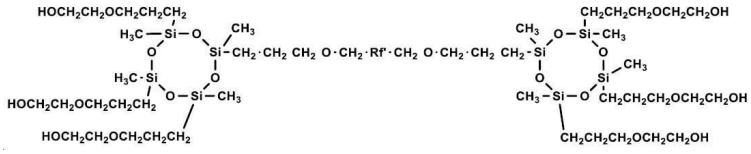


[0275] (E)

[0276] Rf':$-CF_2(OCF_2CF_2)_q(OCF_2)_pOCF_2-$

[0277] (q/p=0.9, p+q≒45)

[0278] 일본 특개 2017-190429호 공보(특허문헌 6)에 예시되어 있는 이하의 화합물,

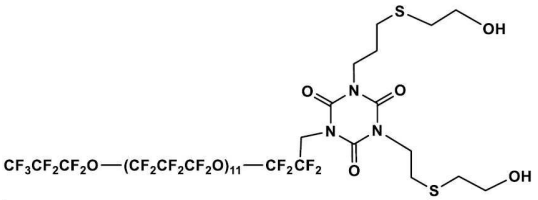


[0279]

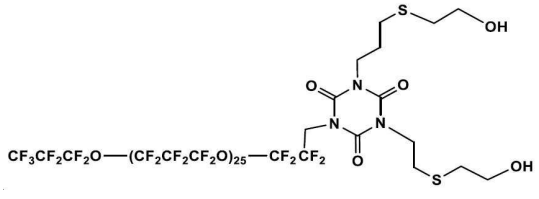
[0280] Rf':$-CF_2O(CF_2O)_{p2}(CF_2CF_2O)_{q2}CF_2-$

[0281] (q2/p2=1.2, p2+q2≒18.5)

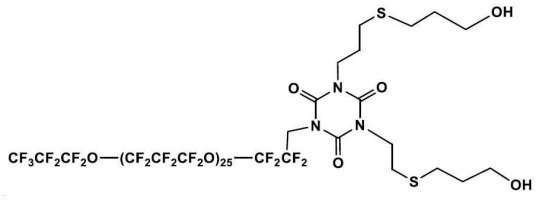
[0282] 일본 특개 2021-175782호 공보(특허문헌 7)에 예시되어 있는 이하의 화합물

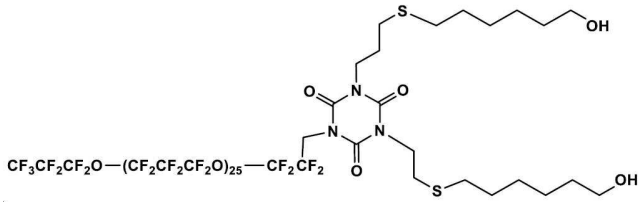


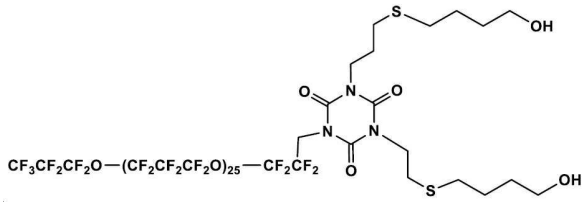
[0283]

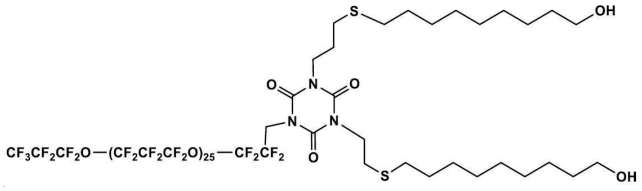


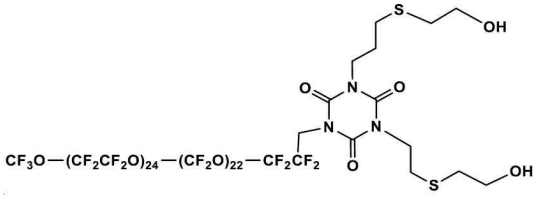
[0284]

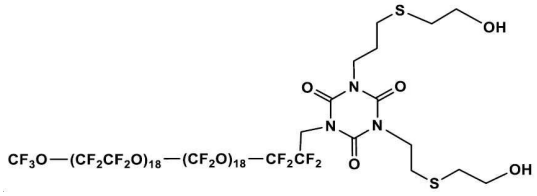
[0285] 

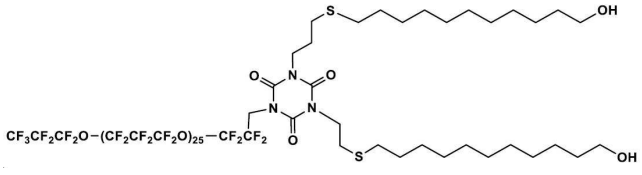
[0286] 

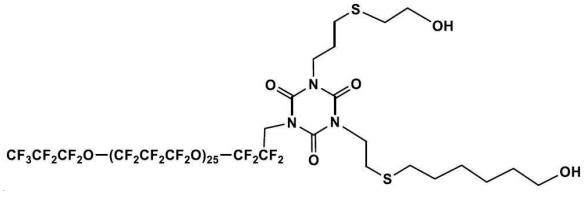
[0287] 

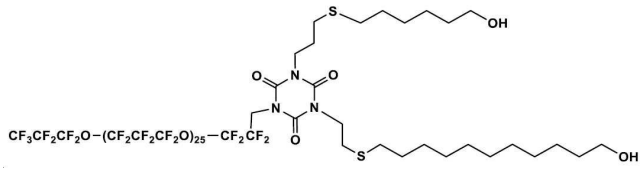
[0288] 

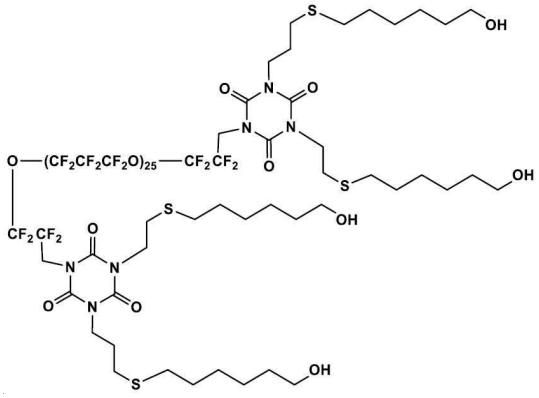
[0289] 

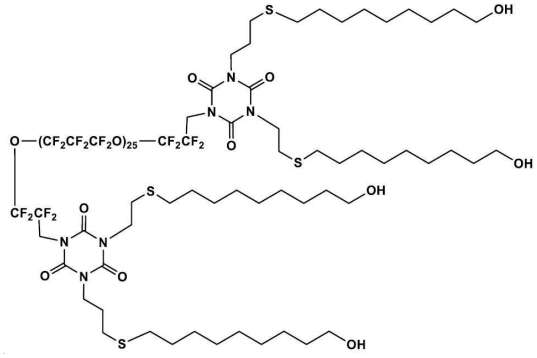
[0290] 

[0291] 

[0292] 

[0293] 

[0294] 

[0295] 

[0296] 등을 사용할 수 있다.

[0297] 제1 제조 방법은, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물을 반응시켜 에스테르 결합을 형성한다. 반응 시에는, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기량의 합계에 대해 등몰 이상의 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물을 투입하여 반응시켜, 수산기를 모두 반응시키는 것이 바람직하지만, 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물이 복수의 수산기를 갖는 경우는, 적어도 하나의 수산기에 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 도입할 수 있는 양이면 된다. 구체적으로는, 반응계 중의 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물 중의 수산기량에 대하여, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물을 0.5~6배 몰, 특히 0.7~4배 몰 사용하여 반응시키는 것이 바람직하다. 지나치게 많은 경우는 잉여의 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물의 제거가 곤란하게 되고, 지나치게 적은 경우는 식 (1)로 표시되는 1가의 기가 전혀 도입되지 않은 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물이 잔존할 가능성이 높아진다.

[0298] 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물에, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물을 반응시키는 에스테르 생성 반응에는, 수산제를 사용하는 것이 바람직하고, 사용 방법으로서는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물, 및 수산제를 혼합 교반한다. 수산제로서는 트리에틸아민, 각종 3차 아민, 디아자비시클로운데센, 디아자비시클로노넨, 피리딘, 요소 등 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 수산제의 사용량은 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물에 대하여 0.9~3배 몰 정도가 바람직하다. 지나치게 적으면 트랩되지 않은 산이 많이 잔존하게 되고, 지나치게 많으면 잉여가 되는 수산제의 제거가 곤란하게 되는 경우가 있다.

[0299] 또, 반응 시에는, 필요에 따라 적당한 용제로 희석하여 반응을 행해도 된다. 이러한 용제로서는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물의 수산기나, 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물의 할로겐 원자와 반응하지 않는 용제이면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 구체적으로는, 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄 등의 탄화수소계 용제, 테트라히드로푸란(THF), 디이소프로필에테르, 디부틸에테르 등의 에테르계 용제, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸부틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤계 용제, m-크실렌헥사플루오라이드(별명: 헥사플루오로메타크실렌), 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등을 들 수 있다. 이 용제는, 반응 후에 감압 증류 제거 등의 공지의 수법으로 제거해도

되고, 목적의 용도에 따라 그대로 희석 용액로서 사용해도 된다.

[0300] 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대하여 10배 이하가 바람직하다. 용제의 사용량이 지나치게 많으면, 반응속도가 대폭 저하되는 경우가 있다.

[0301] 상기 반응은 0~150℃, 바람직하게는 10~90℃의 온도에서, 1분~500시간, 바람직하게는 10분~48시간 행한다. 반응 온도가 지나치게 낮으면 반응 속도가 지나치게 느려지는 경우가 있고, 반응 온도가 지나치게 높으면 발생하는 산 트랩이 곤란하게 되는 등의 문제가 발생한다.

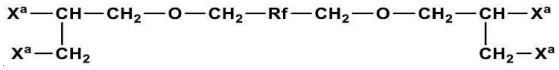
[0302] 반응 종료 후, 미반응의 식 (3)으로 표시되는 산할로겐화물 및 용제, 수산제 등을 증류 제거, 흡착, 여과, 세정 등의 방법으로 제거, 정제함으로써, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 얻을 수 있다.

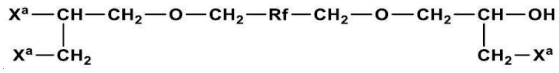
[0303] 제1 제조 방법으로 얻어지는 구체적인 본 발명의 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로서, 예를 들면, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

[0304] $F\text{-}Rf\text{-}CH_2X^a$

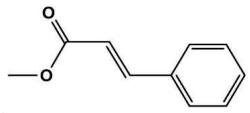
[0305] $X^aCH_2\text{-}Rf\text{-}CH_2X^a$

[0306] $X^a(CH_2CH_2O)_{z1}CH_2\text{-}Rf\text{-}CH_2(OCH_2CH_2)_{z1}X^a$

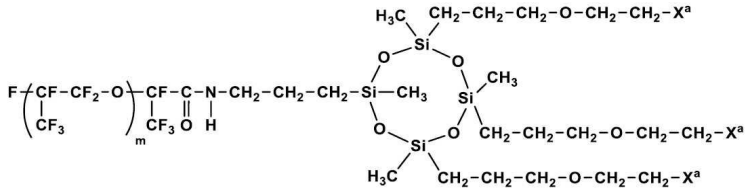
[0307] 

[0308] 

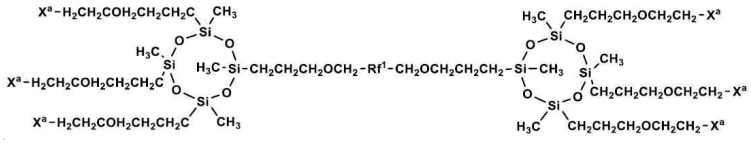
[0309] (식 중, Rf는 상기와 같고, z1은 독립적으로 상기와 같으며, X^a는 이하의 기이다.)

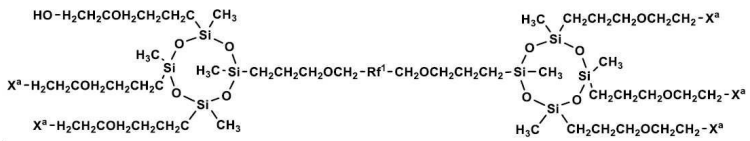
[0310] 

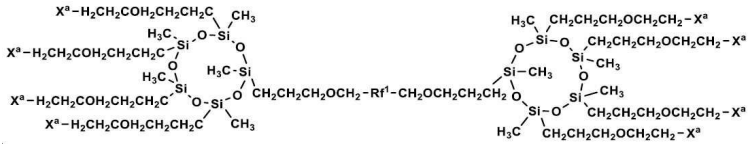
[0311] 또한 이것 이외의 구체적인 구조예로서 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

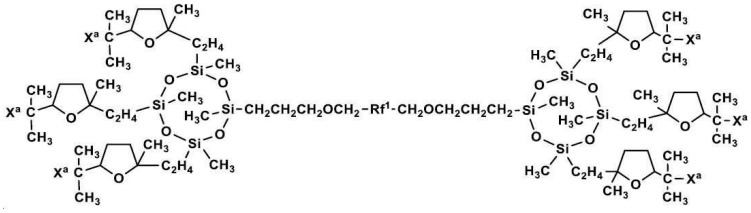
[0312] 

[0313] (식 중, X^a, m은 상기와 같다.)

[0314] 

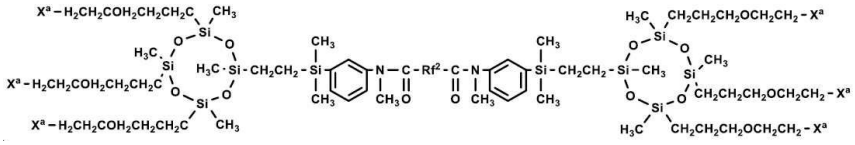
[0315] 

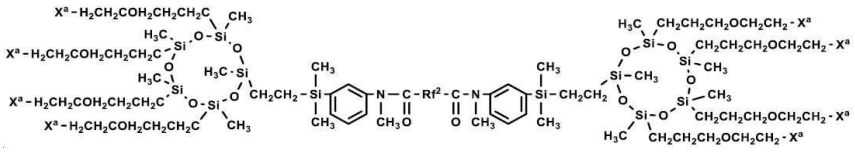
[0316] 

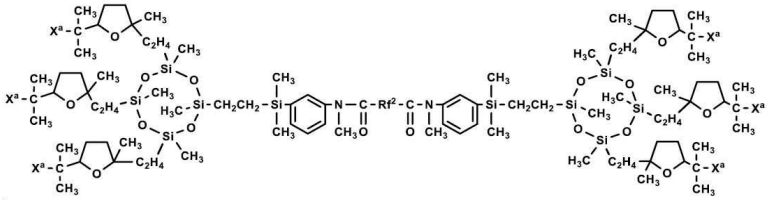
[0317] 

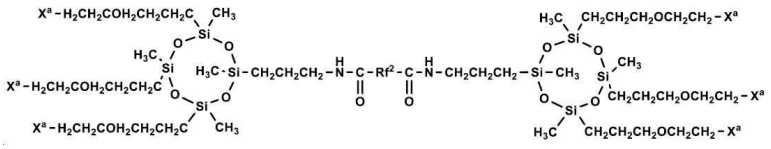
[0318] (식 중, Rf^1은 $-CF_2O(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{e1}CF_2-$ 또는

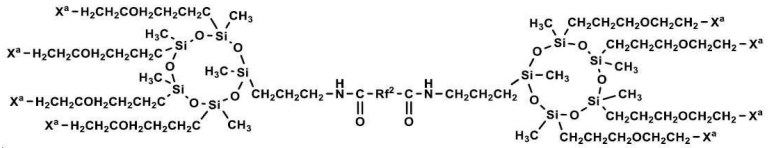
[0319] $-CF_2O(CF_2O)_{d1}(CF_2CF_2O)_{e1}(CF_2CF_2CF_2O)_{f1}CF_2-$이다. Xa, d1, e1은 상기와 같다.)

[0320] 

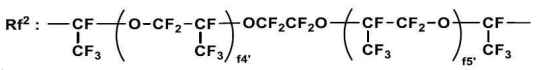
[0321] 

[0322] 

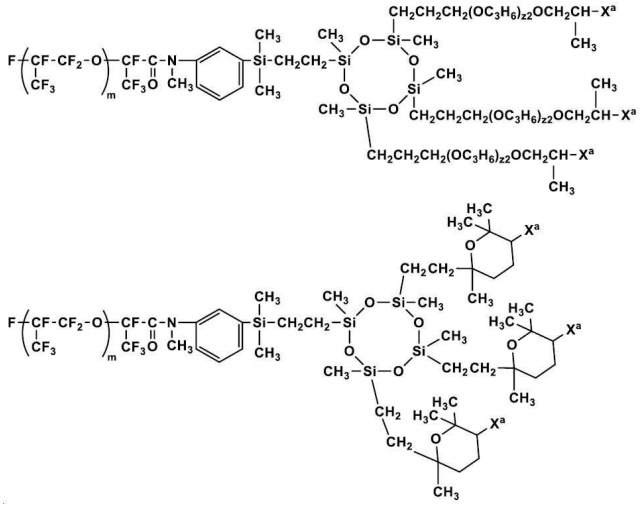
[0323] 

[0324] 

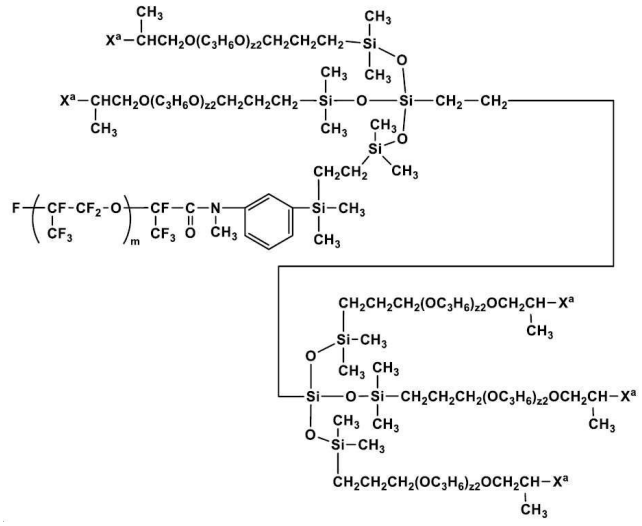
[0325] [식 중, X^a는 상기와 같다. Rf^2는 하기 식으로 표시되는 기이다.

[0326] 

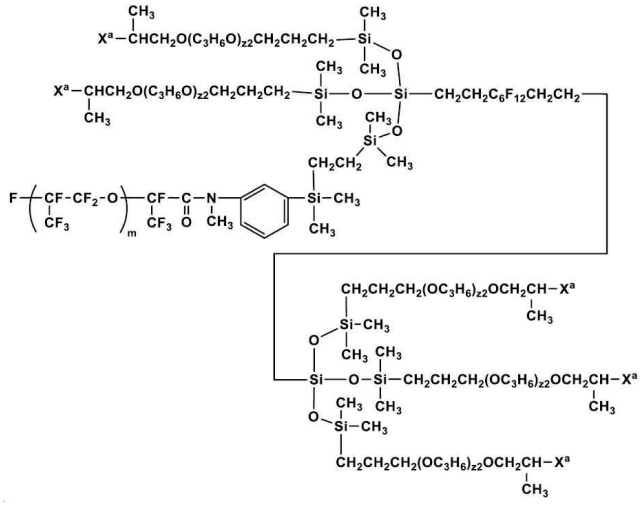
[0327] (f4', f5', f4'과 f5'의 합계는 상기와 같다.)]



[0328]

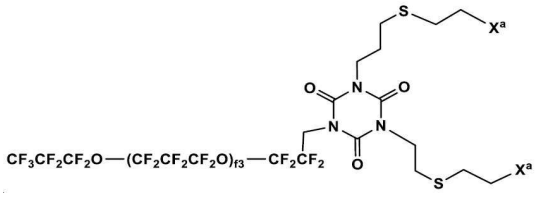


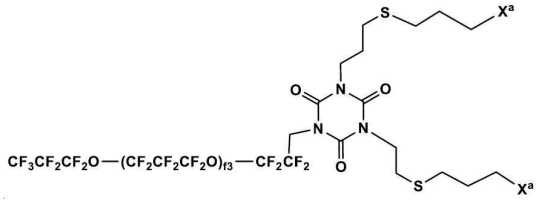
[0329]

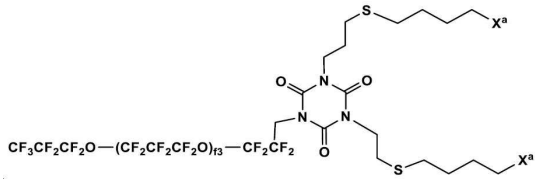


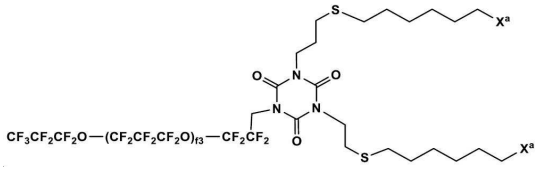
[0330]

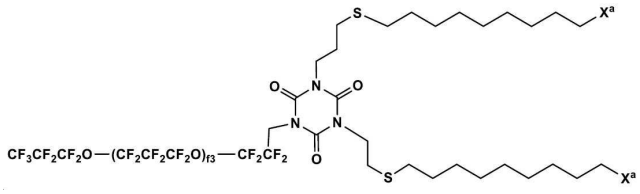
[0331] (식 중, X^a, m은 상기와 같다. z2는 독립적으로 1~6의 정수이다.)

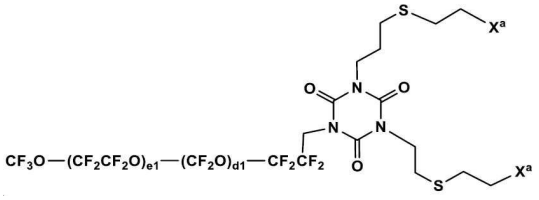
[0332] 

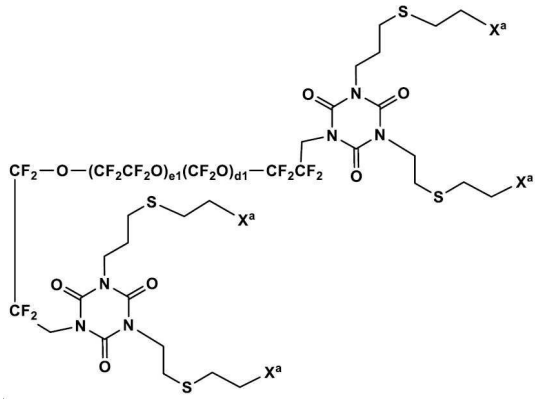
[0333] 

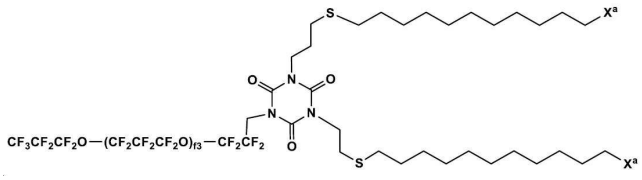
[0334] 

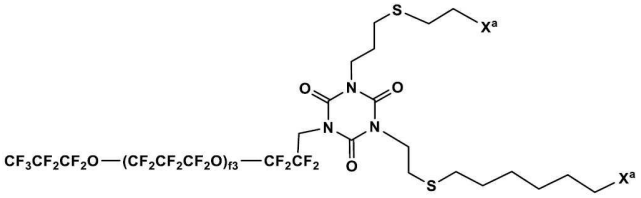
[0335] 

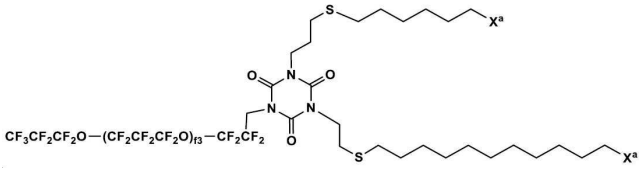
[0336] 

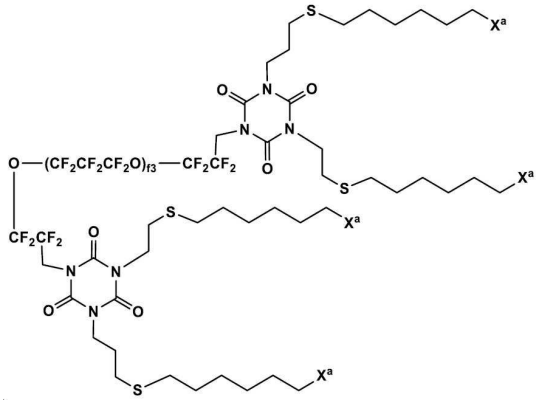
[0337] 

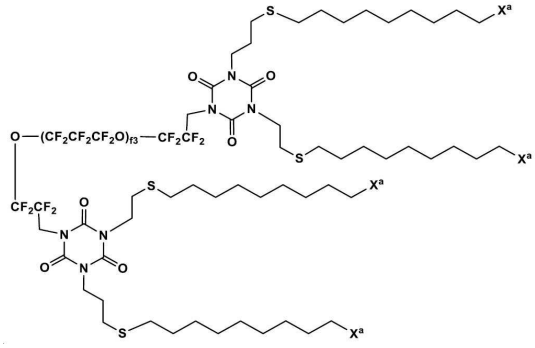
[0338] 

[0339] 

[0340] 

[0341] 

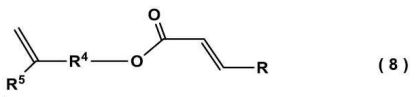
[0342] 

[0343] 

[0344] (식 중, X^a, d1, e1, d1과 e1의 합계, f3은 상기와 같다.)

[0345] [제조 방법 2]

[0346] 또, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 제2 제조 방법으로서, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH 기를 갖는 화합물에, 이하의 일반식 (8)로 표시되는 화합물

[0347]  (8)

[0348] (식 중, R은 상기와 같고, R^4는 2가의 유기 기이며, R^5는 수소 원자 혹은 1가의 유기 기이다.)

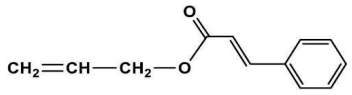
[0349] 을 부가시키는 방법을 제시할 수 있다.

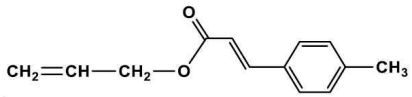
[0350] 여기에서, 식 (8)에 있어서, R은 상기한 바와 같다.

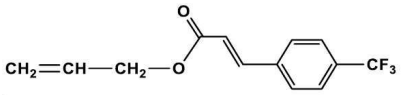
[0351] R^4는 2가의 유기 기이며, 바람직하게는 탄소수 1~18의 2가의 탄화수소기이고, 산소 원자, 질소 원자 혹은 유황 원자를 포함해도 되고, 바람직하게는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜텐기, 헥실렌기, 혹은 이들 기와 에테르 결합성 산소에 의해 구성되는 2가의 에테르 구조이다. 특히는 메틸렌기인 것이 바람직하다.

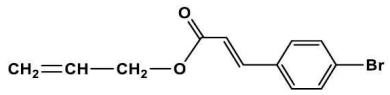
[0352] R^5는 수소 원자 혹은 1가의 유기 기이며, 바람직하게는 수소 원자 또는 탄소수 1~8의 탄화수소기이고, 더욱 바람직하게는 수소 원자 또는 메틸기이다.

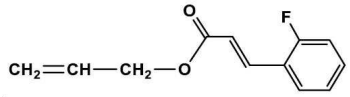
[0353] 식 (8)로 표시되는 화합물로서는 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

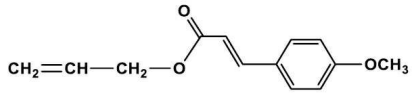
[0354] 

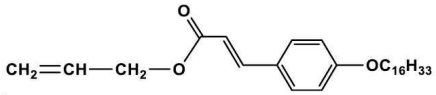
[0355] 

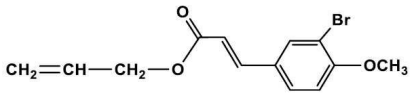
[0356] 

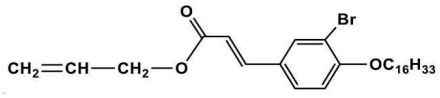
[0357] 

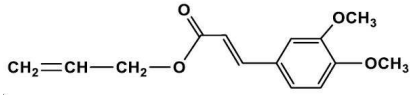
[0358] 

[0359] 

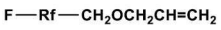
[0360] 

[0361] 

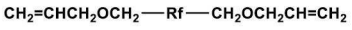
[0362] 

[0363] 

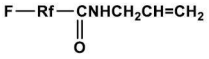
[0364] 또, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물로서는 특히 그 구조를 한정하는 것은 아니지만, 예를 들면, 이하에 나타내는 말단에 올레핀을 갖는 (9)~(19)의 플루오로폴리에테르 화합물 (i)에,



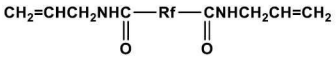
(9)



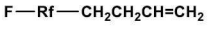
(10)



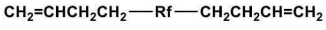
(11)



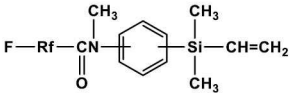
(12)



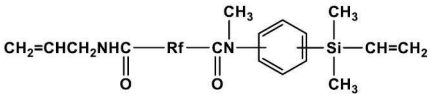
(13)



(14)

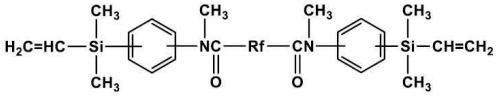


(15)

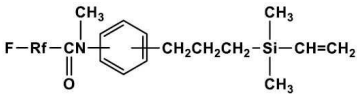


(16)

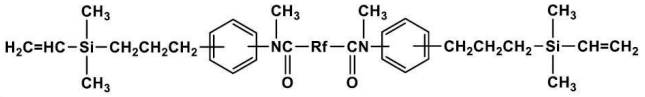
[0365]



(17)



(18)

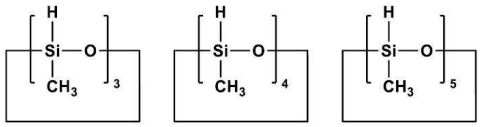


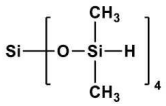
(19)

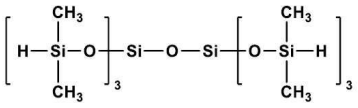
[0366]

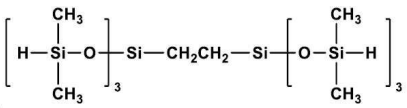
[0367] (식 중, Rf는 상기와 같다.)

[0368] 이하의 군에 나타내어지는, 1 분자 중에 SiH기를 2개 이상 갖는 다작용 SiH 화합물 (ii)









[0369]

[0370] 를 백금족 금속계의 부가반응 촉매 존재하에, 부가반응을 행함으로써 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물을 얻을 수 있다.

[0371] 이 반응에 있어서, 플루오로폴리에테르 화합물 (i) 1 분자의 말단의 올레핀 구조 1개에 대하여 다작용 SiH 화합물 (ii) 1 분자가 반응하는 것이 바람직하고, 플루오로폴리에테르 화합물 (i)의 알릴기 등의 말단 탄소-탄소 이중결합기에 대하여, 다작용 SiH 화합물 (ii)를 과잉량 사용하여 부가반응을 행한 후, 미반응의 다작용 SiH 화합물 (ii)를 감압 증류 제거 등에 의해 제거하는 것이 바람직하고, 플루오로폴리에테르 화합물 (i)의 알릴기 등의 말단 올레핀기 1당량에 대하여, 다작용 SiH 화합물 (ii)를 1~10당량, 특히 2~6당량의 존재하에서 반응시키는

것이 바람직하다.

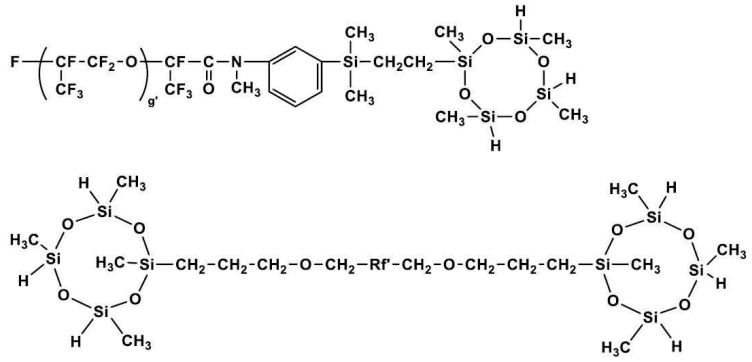
[0372] 부가반응 촉매는, 예를 들면, 백금, 로듐 또는 팔라듐을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 그중에서도 백금을 포함하는 화합물이 바람직하고, 헥사클로로백금(IV)산 육수화물, 백금카르보닐비닐메틸 착체, 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 백금-시클로비닐메틸실록산 착체, 백금-옥틸알데히드/옥탄올 착체, 혹은 활성탄에 담지된 백금을 사용할 수 있다. 부가반응 촉매의 배합량은, 다작용 SiH 화합물 (ii)에 대하여, 포함되는 금속량이 0.1~5,000질량ppm이 되는 양인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~1,000질량ppm이 되는 양이다.

[0373] 상기의 부가반응은 용제가 존재하지 않아도 실시 가능하지만, 필요에 따라 용제로 희석해도 된다. 이때 희석 용제는 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄 등 널리 일반적으로 사용되고 있는 유기 용제를 이용할 수 있지만, 비점이 목적으로 하는 반응 온도 이상이며 또한 반응을 저해하지 않고, 반응 후에 생성되는 화합물이 반응 온도에서 가용인 것이 바람직하다. 예를 들면, m-크실렌헥사플루오라이드, 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등의 부분 불소 변성된 용제가 바람직하고, 특히 m-크실렌헥사플루오라이드가 바람직하다.

[0374] 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대하여 10배 이하가 바람직하다. 용제의 사용량이 지나치게 많으면, 반응속도가 대폭 저하되는 경우가 있다.

[0375] 부가반응에 있어서, 각 성분의 투입 순서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 플루오로폴리에테르 화합물 (i), 다작용 SiH 화합물 (ii) 및 부가반응 촉매의 혼합물을 실온(23±15℃, 이하 동일)으로부터 서서히 부가반응 온도까지 가열하는 방법, 플루오로폴리에테르 화합물 (i), 다작용 SiH 화합물 (ii) 및 희석 용제의 혼합물을 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 후에 부가반응 촉매를 첨가하는 방법, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 다작용 SiH 화합물 (ii)와 부가반응 촉매의 혼합물에 플루오로폴리에테르 화합물 (i)을 적하하는 방법, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 다작용 SiH 화합물 (ii)에 플루오로폴리에테르 화합물 (i)과 부가반응 촉매의 혼합물을 적하하는 방법 등을 취할 수 있다. 이 중에서도, 플루오로폴리에테르 화합물 (i), 다작용 SiH 화합물 (ii) 및 희석 용제의 혼합물을 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 후에 부가반응 촉매를 첨가하는 방법, 또는, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 다작용 SiH 화합물 (ii)에 플루오로폴리에테르 화합물 (i)과 부가반응 촉매의 혼합물을 적하하는 방법이 특히 바람직하다. 이들 방법은 각 성분 혹은 혼합물을 필요에 따라 용제로 희석하여 사용할 수 있다. 상기 반응은, 건조 분위기하에서, 공기 혹은, 불활성 가스(N_2, Ar 등) 중, 반응 온도 50~150℃, 바람직하게는 60~120℃에서, 0.5~96시간, 바람직하게는 1~48시간 행하는 것이 바람직하다.

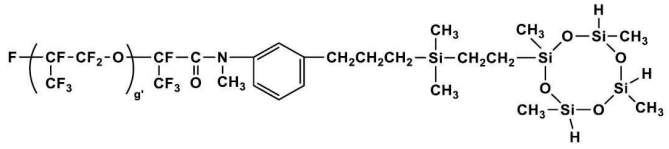
[0376] 이와 같이 하여 얻어지는 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물의 공지의 것으로서, 예를 들면, 일본 특개 2015-189843호 공보(특허문헌 5)에 예시되어 있는 이하의 화합물 등을 나타낼 수 있다.

[0377] 

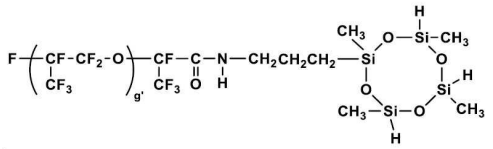
[0378] Rf': $-CF_2(OCF_2CF_2)_{q1}(OCF_2)_{p1}OCF_2-$

[0379] (q1/p1=0.8~1.5, p1+q1=5~80)

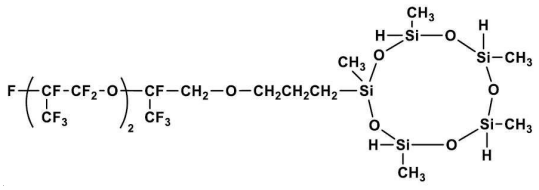
[0380] (식 중, g'은 2~100, 바람직하게는 2~50의 정수이다.)



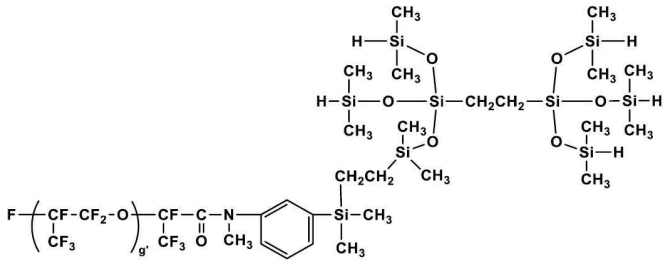
[0381]



[0382]



[0383]



[0384] (식 중, g'은 상기와 같다.)

[0385] 제2 제조 방법에 의한 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 합성은, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물과 식 (8)로 표시되는 화합물을 백금족 금속계의 부가반응 촉매 존재하에, 부가반응을 함으로써 얻을 수 있다.

[0386] 이 반응에 있어서, 식 (8)로 표시되는 화합물 1 분자의 말단의 올레핀 구조에 대해서만 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물의 SiH기가 반응하고, 식 (8)로 표시되는 화합물의 내부 올레핀은 반응하지 않는 것이 바람직하다. 이 때문에 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물에 대하여, 식 (8)로 표시되는 화합물을 과잉량 사용하여 부가반응을 행한 후에, 미반응의 식 (8)로 표시되는 화합물을 감압 증류 제거 등에 의해 제거하는 것이 바람직하고, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물의 SiH기 1당량에 대하여, 식 (8)로 표시되는 화합물을 1~10당량, 특히 1.05~2당량의 존재하에서 반응시키는 것이 바람직하다.

[0387] 부가반응 촉매는, 예를 들면, 백금, 로듐 또는 팔라듐을 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 그중에서도 백금을 포함하는 화합물이 바람직하고, 헥사클로로백금(IV)산 육수화물, 백금카르보닐비닐메틸 착체, 백금-디비닐테트라메틸디실록산 착체, 백금-시클로비닐메틸실록산 착체, 백금-옥틸알데히드/옥탄올 착체, 혹은 활성탄에 담지된 백금을 사용할 수 있다.

[0388] 부가반응 촉매의 배합량은, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물에 대하여, 포함되는 금속량이 0.1~5,000질량ppm이 되는 양인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~1,000질량ppm이 되는 양이다.

[0389] 상기의 부가반응은 용제가 존재하지 않아도 실시 가능하지만, 필요에 따라 용제로 희석해도 된다. 이때 희석용제는 톨루엔, 크실렌, 이소옥탄 등 널리 일반적으로 사용되고 있는 유기 용제를 이용할 수 있지만, 비점이 목적으로 하는 반응 온도 이상이며 또한 반응을 저해하지 않고, 반응 후에 생성되는 화합물이 반응 온도에서 가용인 것이 바람직하다. 예를 들면, m-크실렌헥사플루오라이드, 벤조트리플루오라이드 등의 불소 변성 방향족 탄

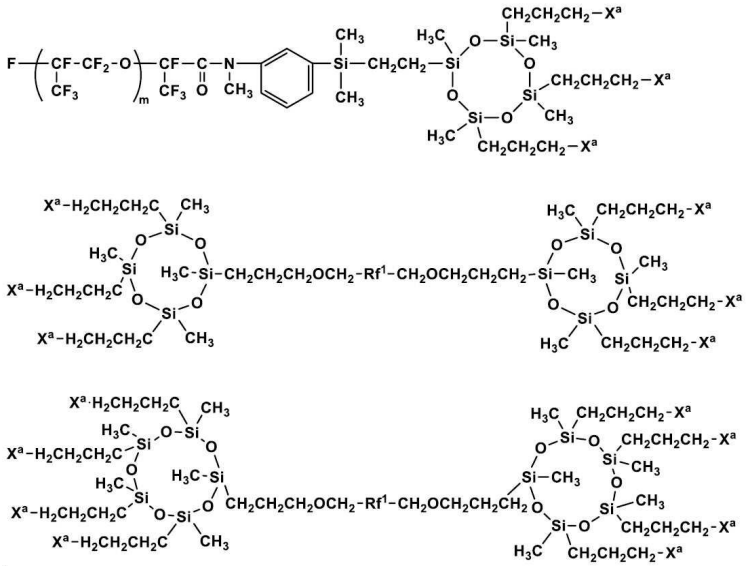
화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등의 부분 불소 변성된 용제가 바람직하고, 특히 m-크실렌헥사플루오라이드가 바람직하다.

[0390] 용제의 사용량은 특별히 한정되지 않지만, 반응 성분의 전체 합계 질량에 대하여 10배 이하가 바람직하다. 용제의 사용량이 지나치게 많으면, 반응속도가 대폭 저하되는 경우가 있다.

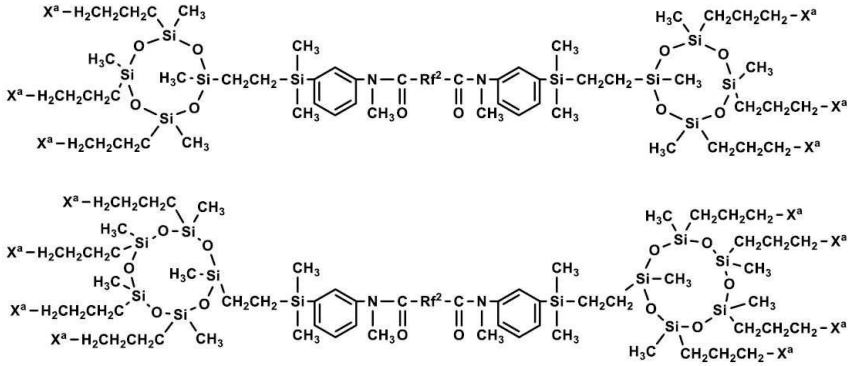
[0391] 부가반응에 있어서, 각 성분의 투입 순서는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들면, 식 (8)로 표시되는 화합물, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물 및 부가반응 촉매의 혼합물을 실온으로부터 서서히 부가반응 온도까지 가열하는 방법, 식 (8)로 표시되는 화합물, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물 및 희석 용제의 혼합물을 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 후에 부가반응 촉매를 첨가하는 방법, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물과 부가반응 촉매의 혼합물에 식 (8)로 표시되는 화합물을 적하하는 방법, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 식 (8)로 표시되는 화합물에 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물과 부가반응 촉매의 혼합물을 적하하는 방법 등을 취할 수 있다. 이 중에서도, 식 (8)로 표시되는 화합물, 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물 및 희석 용제의 혼합물을 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 후에 부가반응 촉매를 첨가하는 방법, 또는, 목적으로 하는 반응 온도까지 가열한 식 (8)로 표시되는 화합물에 플루오로폴리에테르기의 말단에 SiH기를 갖는 화합물과 부가반응 촉매의 혼합물을 적하하는 방법이 특히 바람직하다. 이들 방법은, 각 성분 혹은 혼합물을 필요에 따라 용제로 희석하여 사용할 수 있다. 상기 반응은, 건조 분위기하에서, 공기 혹은, 불활성 가스(N_2, Ar 등) 중, 반응 온도 50~150℃, 바람직하게는 60~120℃에서, 0.5~96시간, 바람직하게는 1~48시간 행하는 것이 바람직하다.

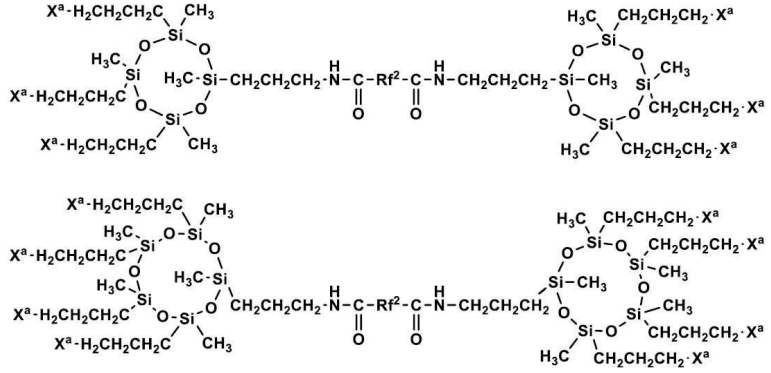
[0392] 반응 종료 후에, 미반응의 식 (8)로 표시되는 화합물 및 용제, 부가반응 촉매 등을 증류 제거, 흡착, 여과, 세정 등의 방법으로 제거, 정제함으로써, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 얻을 수 있다.

[0393] 제2 제조 방법으로 얻어지는 구체적인 본 발명의 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로서, 예를 들면, 하기에 나타내는 것을 예시할 수 있다.

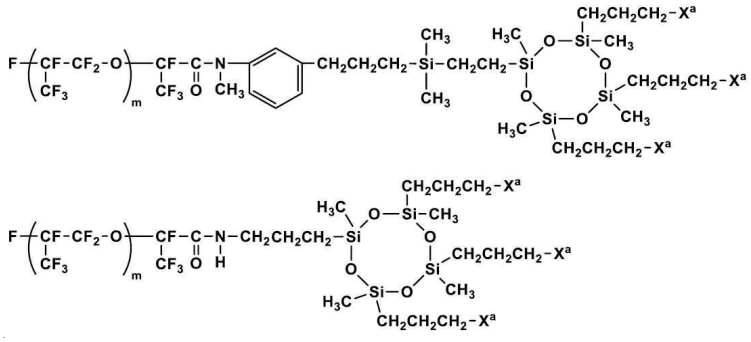
[0394] 

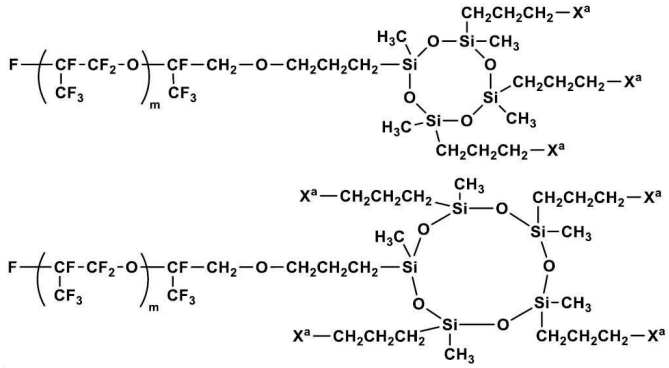
[0395] (식 중, Rf^1, m, X^a는 상기와 같다.)

[0396] 

[0397] 

[0398] (식 중, Rf^2, X^a는 상기와 같다.)

[0399] 

[0400] 

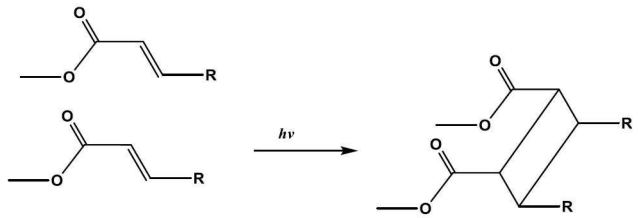
[0401] (식 중, m, X^a는 상기와 같다.)

[0402] 이상과 같이 하여 얻어지는 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물은 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 성분으로서 이용할 수 있다.

[0403] 본 발명의 실시형태의 하나인 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는

플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기에서, 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 함유량은, 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물 중, 바람직하게는 20～100질량%이며, 보다 바람직하게는 60～100질량%이다.

[0404] 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물은, 250～350nm 영역의 파장을 포함하는 광을 조사함으로써, 이하와 같은 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기의 2량화 반응에 의해, 분자 간에 가교 반응을 일으켜, 가교 구조를 형성하여 경화할 수 있다.

[0405] 

[0406] 이 반응은 본질적으로 광중합개시제 등의 배합을 필요로 하지 않으며, 차광 조건에서 보존하면 열에도 비교적 안정하여, 중합금지제 등의 안정제를 배합하지 않고 장기의 보존을 할 수 있다.

[0407] 본 발명의 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 분자 중에 3개 이상의 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 단독으로, 또는 이것과 분자 중에 1개 또는 2개의 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 조합하여 사용하는 것이 가교 전의 조성물의 점도나, 목적으로 하는 가교 구조의 밀도, 가교물의 물성을 제어하기 위해 바람직하다.

[0408] 본 발명의 실시형태의 하나인 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 도공, 포팅, 각종 성형 수법 등으로 코팅 피막층, 밀봉층, 입체물 등을 형성시키고, 광 조사에 의해, 발수성, 발유성, 내약품성, 내용제성, 저굴절률성, 투명성 등의 플루오로폴리에테르 구조에 유래하는 각종 특성을 부여한 가교물을 형성시키는 것이며, 목적으로 하는 특성을 해치지 않는 범위에서, 임의의 성분을 배합할 수 있다.

[0409] 예를 들면, 피막을 형성시키는 경우나, 포팅을 행하는 경우, 임의의 비율로 각종 용제(유기 용제 등)에 희석하여 도공이나 포팅을 행할 수도 있다.

[0410] 유기 용제로서는 1-프로판올, 2-프로판올, 이소프로필알코올, n-부탄올, 이소부탄올, tert-부탄올, 디아세톤알코올 등의 알코올류; 메틸프로필케톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤(MIBK), 시클로헥사논 등의 케톤류; 디프로필에테르, 디부틸에테르, 아니솔, 디옥산, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르(PGME), 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 등의 에테르류; 아세트산에틸, 아세트산 프로필, 아세트산 부틸, 아세트산 시클로헥실 등의 에스테르류 등을 들 수 있다.

[0411] 유기 용제는 불소화되어 있어도 되고, m-크실렌헥사플루오라이드, 벤조트리플루오라이드, 헥사플루오로벤젠 등의 불소 변성 방향족 탄화수소계 용제, 메틸퍼플루오로부틸에테르 등의 불소 변성 에테르계 용제 등의 부분 불소 변성된 용제, 퍼플루오로폴리에테르, 퍼플루오로카본, 퍼플루오로알킬아민, 하이드로플루오로카본, 하이드로클로로플루오로올레핀, 하이드로플루오로올레핀계 용제 등을 들 수 있다. 시판되고 있는 것으로서, AGC사의 ASAHIKULN AE-3000, AMOLEA AS-300, 케머즈사의 버트렐, 옵테온, 3M사의 플루오리너트, 센트럴 글래스사의 셀레핀, 솔베이사의 갈덴 등을 들 수 있다. 상기 유기 용제는 불소 함유의 유무에 한하지 않고, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 또, 가교를 위한 광 조사는 상기 용제를 가열, 송풍, 감압 등의 수법으로 제거시키고 나서 실시해도, 일부 잔류시킨 상태에서 행해도 된다.

[0412] 예를 들면, 저굴절률 특성이나 이것을 이용한 저반사 특성을 중시하는 경우에는, 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 할로겐화물 등으로 이루어지는 각종 구조의 입자를 배합할 수 있다. 입자의 조성으로서는 NaF, KF, CaF_2, MgF_2 및 SiO_2를 예시할 수 있고, 또한 형상으로서는 구상, 부정형, 중공 구조나 메조포러스 구조 등의 공기를 보유한 공간을 가진 입자 등의 구조체를 사용할 수 있다. 또, 이들 금속 산화물, 금속 질화물, 금속 황화물, 금속 할로겐화물 등으로 이루어지는 각종 구조의 입자는 그 표면이 플루오로폴리에테르 화합물 혹은 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로 화학 수식되어 있어도 된다.

[0413] 또, 예를 들면, 겔 형상, 고무 형상 등의 가교물의 광학 이외의 물성을 조정하기 위해 각종 무기질 충전제를 사용할 수 있다. 무기질 충전제의 구체예로서는 연무질 실리카(퓸드 실리카 또는 건식 실리카), 침강성 실리카(습식 실리카), 구상 실리카(용융 실리카), 졸겔법 실리카, 실리카 에어로겔 등의 실리카 분말, 또는 이 실리카

분말의 표면을 각종 오가노클로로실란, 오가노디실라잔, 환상 오가노폴리실라잔 등으로 처리하여 이루어지는 실리카 분말, 또한 이 표면처리 실리카 분말을, 플루오로알킬기 또는 플루오로폴리에테르기를 갖는 오가노실란 또는 오가노실록산으로 재처리하여 이루어지는 실리카 분말 등의 실리카계 보강성 충전제, 석영 분말, 용융 석영 분말, 규조토, 탄산칼슘 등의 보강성 또는 준보강성 충전제 등을 들 수 있다.

[0414] 또한, 예를 들면, 산화티타늄, 산화철, 카본 블랙, 알루민산 코발트 등의 무기 안료, 산화티타늄, 산화철, 카본 블랙, 산화세륨, 수산화세륨, 탄산아연, 탄산마그네슘, 탄산망간 등의 내열향상제, 알루미나, 질화붕소, 탄화규소, 금속 분말 등의 열전도성 부여제, 카본 블랙, 은 분말, 도전성 아연화 등의 도전성 부여제 등도 사용할 수 있다.

[0415] 이들 성분은 그 표면이 플루오로폴리에테르 화합물 혹은 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물로 화학 수식되어 있어도 된다.

[0416] 그 밖에, 가소제, 점도조절제, 가요성 부여제로서 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖지 않는 각종 플루오로폴리에테르기 함유 화합물, 구체적으로는 상기 식 (2)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물에 있어서, X가 모두 수산기인 화합물, 구체적으로는 상기 식 (4)~(7)로 표시되는 플루오로폴리에테르기 함유 알코올 화합물이나, 상기 식 (2)에 있어서의 Rf기의 양쪽 말단에 불소 원자가 결합한 화합물 등을 첨가해도 된다.

[0417] 또, 최종적으로 목적으로 하는 가교 생성물의 물성을 따르는 범위이면, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 합성할 때 포함되는, 원료 불순물, 미반응 중간체, 말단 이중결합의 전이체, 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기의 트랜스 구조가 일부 또는 모두 시스 구조로 되어 있는 화합물 등을 포함하고 있어도 된다.

[0418] 본 발명의 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물에 있어서, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물의 농도는 목적에 따라 조정하면 되고, 특별히 제한되지 않지만, 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물 전체로서 플루오로폴리에테르기에 결합한 상기 식 (1)로 표시되는 1가의 기의 농도가 0.0001~0.002mol/g, 바람직하게는 0.0002~0.0015mol/g인 것이 바람직하다. 식 (1)로 표시되는 1가의 기가 이것보다 적은 경우는, 광이량화에 의한 가교 반응이 충분히 진행되지 않는 경우가 있고, 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 이것보다 많이 포함하는 경우, 식 (1)로 표시되는 1가의 기끼리의 응집에 의해, 결과적으로 광이량화 반응에 의한 가교가 충분히 진행되지 않는 경우가 있다. 또한, 본 발명에 있어서, 플루오로폴리에테르기 함유 화합물 중의 식 (1)로 표시되는 1가의 기의 농도는 ^{1}H-NMR, 적외 흡수 스펙트럼 등의 수단에 의해 측정할 수 있다. 또한, 2종 이상의 상기 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 조성물인 경우에는, 개별적으로 구한 각 성분 중의 식 (1)로 표시되는 1가의 기의 농도와 배합 비율에 의해 산출할 수 있다.

[0419] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은, 전술한 바와 같이, 목적의 용도에 따라, 식 (1)로 표시되는 1가의 기를 갖는 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 불소계 용제 또는 비불소계 용제로, 예를 들면, 0.001~99질량%의 농도로 희석하여 사용할 수도 있지만, 가교를 위한 자외선 조사 시에는, 가열, 풍건 등의 수법으로 불소계 용제 또는 비불소계 용제(휘발 성분)가 제거되어 있는 것이 바람직하다.

[0420] 또, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은, 광학 부품이나 전자 부품의 포팅이나 코팅 등을 실시하는 경우에는, 주위에 대한 휘발분에 의한 오염을 막기 위해 휘발분을 포함하지 않은 상태의 조성물로 가교를 행하는 위치에 설치되는 것이 바람직하고, 구체적으로는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물 전체로, 대기압하에서 비점 200℃ 미만의 성분(용제 성분 등)의 함유율이 1질량% 이하, 특히 0.1질량% 이하로 제어되어 있는 것이 바람직하다.

[0421] 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교 방법은 이 조성물에 파장 250~350nm의 자외선을 포함하는 광을 조사하는 공정을 포함하는 것이다.

[0422] 본 발명의 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교 방법에 있어서, 자외선을 포함하는 광을 조사할 때는, 250~350nm의 파장 영역의 자외선이 포함되어 있으면 특별히 한정되는 것은 아니며, 이 파장 영역 이외의 광을 포함하고 있어도 된다. 구체적인 광원으로서는 고압 수은 램프, 저압 수은 램프, 메탈 할라이드 램프, 자외선 LED, 크세논 램프 등을 들 수 있다. 또한 이들 광원에 관하여, 필요 이외의 파장 영역의 광이나 열을 차단하는 필터를 사용해도 되고, 광원의 설치 방식으로서는 스폿 광원, 라인 광원, 면 광원 등 임의의 것을 사용할 수 있다. 또한 컨베이어식이나 선 형상의 와인딩식에 의한 기재의 이동 장치, 혹은 이동식 광원을 사용한 조사 장치를 사용하여, 이 조성물에 연속적으로 광을 조사해도 된다. 또, 자외선 조사 시에 반응성, 레벨링성 등의 향상

을 위해 가열을 행해도 된다.

[0423] 특히, 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교물은 피막 형상인 것이 바람직하다.

[0424] 여기에서, 피막 형상의 광가교물은 상기한 바와 같이 불소계 용제 혹은 비불소계 용제로 희석한 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물, 또는 용제로 희석하지 않은 액상의 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물을 도공하고, 필요에 따라 레벨링시켜 소정 두께의 것으로 한 후, 광 조사하여 얻어진다. 피막 형상의 광가교물의 막 두께는 통상 2nm~500㎛ 정도이다. 막 두께의 측정 방법은 마이크로미터, 도공 면적에 대한 피막 질량과 건조 후의 조성물의 비중에 의한 계산, 형광 X선에 의한 피막 중의 층의 불소 함유량과 조성물 중의 불소 함유량의 층 사이에서 산출하는 방법, AFM에 의한 피막 단면의 측정 등의 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0425] 이와 같이, 본 발명의 플루오로폴리에테르기 함유 화합물을 포함하는 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물은 가열에 의해 가교되지 않기 때문에, 열적으로 안정하여, 장기보존성이 우수하며, 광중합개시제나 중합금지제의 배합이 불필요하기 때문에, 비불소 화합물을 포함하지 않고, 또 저분자 휘발분을 발생시키지 않아, 투명한 광가교 구조를 형성할 수 있으므로, 각종 광학 부품용 코팅제, 나노임프린트 재료, 전자 부품이나 각종 센서의 포팅제, 광경화 3D 프린터 출력 재료 등으로서 유용하다.

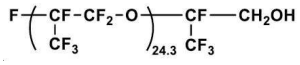
[0426] 본 발명의 광가교성 플루오로폴리에테르 조성물의 광가교물의 피막을 갖는 물품은 각종 광학 부품, 나노임프린트 부재, 전자 부품이나 각종 센서, 3D 프린터 출력 부재 등을 들 수 있다.

[0427] **실시예**

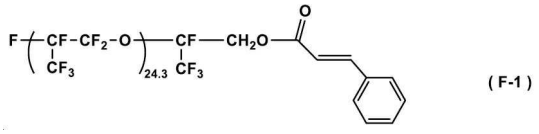
[0428] 이하, 합성 실시예, 실시예 및 비교예를 제시하여, 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 하기의 실시예에 제한되는 것은 아니다. 또한, 하기의 예에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르기의 수평균 분자량은 ^{19}F-NMR 분석에 기초하는 말단 구조와 주쇄 구조의 특성 피크 강도 비율로부터 산출한 값을 나타낸다. 또, 실온은 23℃이다. 또한 두께는 도공 면적에 대한 피막 질량과 용제를 제외한 조성물의 비중에 의한 계산에 의해 측정했다.

[0429] [합성 실시예 1]

[0430] 환류 장치를 갖춘 200ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-1)

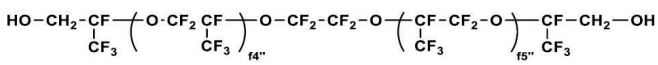
[0431] 
(f-1)

[0432] 로 표시되는 화합물 50g과, 트리에틸아민 1.47g과, 탈수한 헥사플루오로메타크실렌 50g을 장입하고, 질소 분위기하에서, trans-신나모일클로리드 2.42g과 탈수한 메틸에틸케톤 10g의 혼합액을 실온에서 적하했다. 적하 완료 후, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기에서 에탄올 100g으로 2회 세정하고, 회수한 하층을 이배포레이터로 120℃/133Pa(1Torr)로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 투명의 액상 물질 48.1g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 식 (F-1)로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.

[0433] 
(F-1)

[0434] [합성 실시예 2]

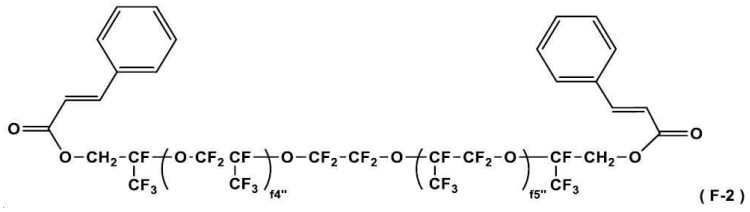
[0435] 환류 장치를 갖춘 300ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-2)

[0436] 
(f-2)

[0437] (f4''+f5''=16.5)

[0438] 로 표시되는 화합물 50g과, 트리에틸아민 3.88g과, 탈수한 헥사플루오로메타크실렌 70g을 장입하고, 질소 분위기하에서, trans-신나모일클로리드 6.39g과 탈수한 메틸에틸케톤 20g의 혼합액을 실온에서 적하했다. 적하 완료 후, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기에서 에탄올

100g으로 2회 세정하고, 회수한 하층을 이배포레이터로 120℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 투명의 액상 물질 52.4g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 식 (F-2)로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.

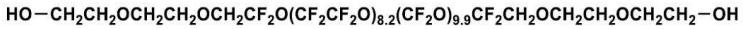
[0439] 

(F-2)

[0440] (f4''+f5''=16.5)

[0441] [합성 실시예 3]

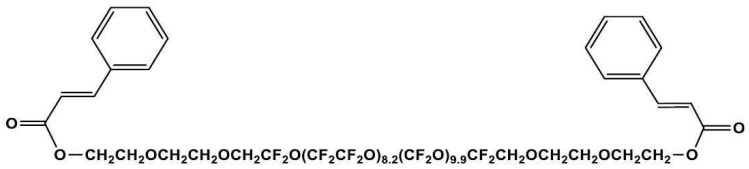
[0442] 환류 장치를 갖춘 300ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-3)



(f-3)

[0443]

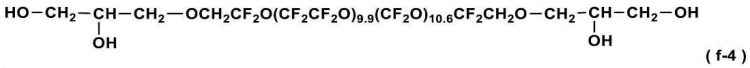
[0444] 으로 표시되는 화합물 50g과, 트리에틸아민 6.33g과, trans-신나모일클로리드 10.42g과 탈수한 메틸에틸케톤 80g의 혼합액을 장입하고, 질소 분위기하, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기에서 에탄올 150g으로 2회 세정하고, 회수한 하층을 이배포레이터로 150℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 투명의 액상 물질 54.7g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 식 (F-3)으로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.

[0445] 

(F-3)

[0446] [합성 실시예 4]

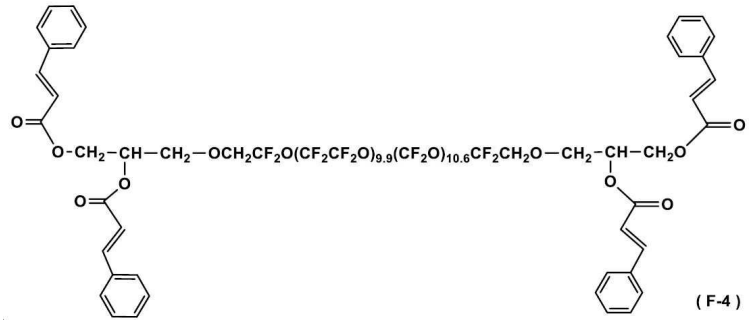
[0447] 환류 장치를 갖춘 200ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-4)



(f-4)

[0448]

[0449] 로 표시되는 화합물 30g과, 트리에틸아민 5.80g과, trans-신나모일클로리드 10.33g과 탈수한 메틸에틸케톤 40g의 혼합액을 장입하고, 질소 분위기하, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기에서 에탄올 150g으로 2회 세정하고, 회수한 하층을 이배포레이터로 150℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 투명의 액상 물질 54.7g을 얻었다. 얻어진 무색 투명의 액상 물질 40g을 메틸에틸케톤으로 희석하고, 활성탄 2g, 실리카겔 1g을 혼합하고, 실온에서 12시간 교반한 뒤에, 여과지로 가압 여과한 용액을 이배포레이터로 150℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 투명의 액상 물질 32g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 식 (F-4)로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.

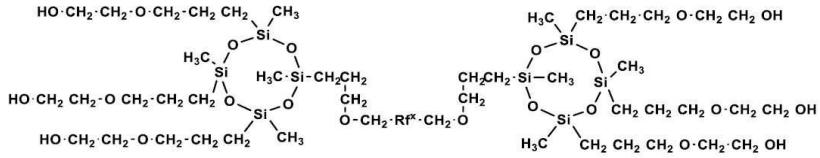


(F-4)

[0450]

[0451] [합성 실시예 5]

[0452] 환류 장치를 갖춘 300ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-5)



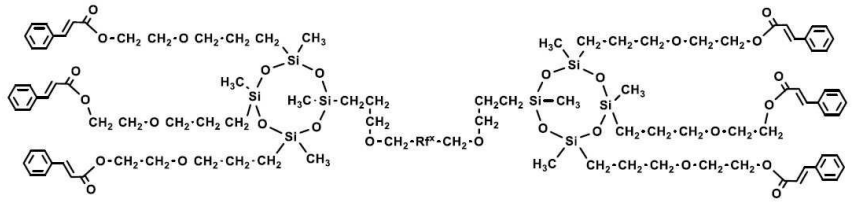
(f-5)

[0453]

[0454] Rf^X:

[0455] $-CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_{1.2}(OCF_2CF_2)_{21.0}(OCF_2)_{22.2}OCF_2-$

[0456] 로 표시되는 화합물 50g과, 트리에틸아민 6.3g과, 탈수한 헥사플루오로메타크실렌 100g을 장입하고, 질소 분위기하에서, trans-신나모일클로리드 10g과 탈수한 메틸에틸케톤 50g의 혼합액을 실온에서 적하했다. 적하 종료 후, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 반응 용액을 실온까지 냉각하고, 분액 깔때기에서 물 100g으로 1회, 에탄올 100g으로 2회 세정하고, 회수한 하층을 이배포레이터로 150℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 무색 반투명의 연고상 물질 50.2g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 일반식 (F-5)로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.



(F-5)

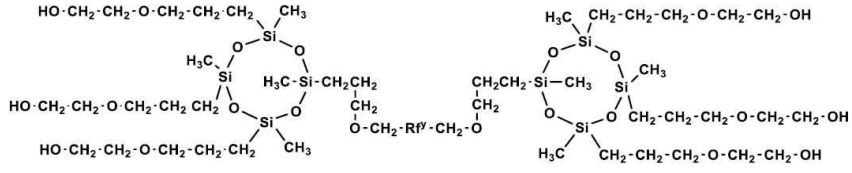
[0457]

[0458] Rf^X:

[0459] $-CF_2(OCF_2CF_2CF_2)_{1.2}(OCF_2CF_2)_{21.0}(OCF_2)_{22.2}OCF_2-$

[0460] [합성 실시예 6]

[0461] 교반 장치를 갖춘 300ml 3구 플라스크에, 하기 식 (f-6)



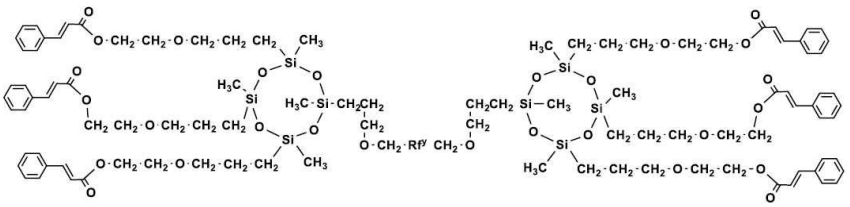
(f-6)

[0462]

[0463] Rf^Y:

[0464] $-CF_2(OCF_2CF_2)_{10}(OCF_2)_{10.7}OCF_2-$

[0465] 으로 표시되는 화합물 50g과, 트리에틸아민 13g과, 탈수한 헥사플루오로메타크실렌 100g을 장입하고, 질소 분위기하에서, trans-신나모일클로리드 20g과 탈수한 메틸에틸케톤 50g의 혼합액을 실온에서 적하했다. 적하 종료 후, 욕 온도 50℃에서 2시간 가열 교반한 뒤에, 실온으로 되돌려 메탄올 10g을 혼합하고, 실온에서 1시간 교반했다. 얻어진 반응액을 이배포레이터로 150℃/1Torr로 1시간 감압 증류 제거를 행하여, 담황색 투명의 연고상 물질 52.7g을 얻었다. ^{1}H-NMR, ^{19}F-NMR, IR에 의해, 얻어진 화합물은 하기 일반식 (F-6)으로 표시되는 구조를 갖는 것을 확인했다.

[0466] 

(F-6)

[0467] Rf^y:

[0468] $-CF_2(OCF_2CF_2)_{10}(OCF_2)_{10.7}OCF_2-$

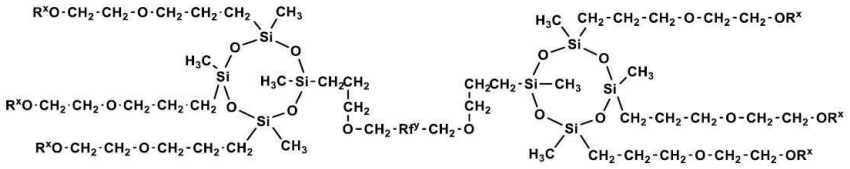
[0469] [실시예 1~9 및 비교예 1]

[0470] 합성 실시예 1~6의 화합물(식 (F-1)~(F-6)으로 표시되는 화합물) 및 하기 식 (F-7), (F-8)로 표시되는 화합물을 사용하여 조성물을 조제하고, 도포막의 형성 및 경화성의 확인을 행했다.

[0471] 하기 식 (F-7)로 표시되는 화합물

[0472] $HOCH_2CF_2(OCF_2CF_2)_{9.1}(OCF_2)_{9.7}OCF_2CH_2OH$ (F-7)

[0473] 하기 식 (F-8)로 표시되는 화합물



(F-8)

[0474]

[0475] R^X: $-(CO)-NH-CH_2CH_2O(CO)-CH=CH_2$

[0476] (Rf^y는 상기와 같음)

[0477] [도포막의 형성]

[0478] 식 (F-1)~(F-8)로 표시되는 화합물을 표 1에 나타내는 비율로 배합하고, 필요에 따라 용제로 희석함으로써 조성물을 조제했다. 하기 방법 (1)~(4) 중 어느 하나의 방법으로, 두께 20㎛가 되도록 알루미늄 샤알레 위에 조성물층을 형성하고, 레벨링을 행했다. 작업은 어느 모두 차광하고 행했다.

[0479] (1) 화합물 혹은 혼합물을 헥사플루오로메타크실렌으로 30질량%로 희석한 용액(조성물)을 장입하고, 120℃에서 30분 건조 후, 실온으로 되돌렸다.

[0480] (2) 화합물 혹은 혼합물을 아세트산 이소부틸로 30질량%로 희석한 용액(조성물)을 도포하고, 120℃에서 30분 건조시켰다.

[0481] (3) 화합물 혹은 혼합물(조성물)을 희석하지 않고 장입하고, 150℃에서 30분 레벨링을 행하고, 실온에서 냉각했다.

[0482] (4) 화합물 혹은 혼합물(조성물)을 그대로 장입하고, 실온에서 12시간 레벨링을 행했다.

[0483] 조성물 중의 신남산 잔기의 농도, 및 도포막 형성 방법을 표 1에 나타냈다.

[0484] 또한, 조성물 중의 신남산 잔기의 농도는, 용매 희석 전의 화합물 및 혼합물 상태에서 ^{1}H-NMR에서 테트라메틸실란을 내부 표준으로 하여 얻어지는 NMR 스펙트럼에 있어서, 화학 시프트 7~8ppm에 나타나는 피크를, 페닐기 및 페닐기에 결합한 탄소 원자에 직접 결합하는 수소 원자의 것으로 하고, 그 수소 원자의 합계 수를 6H로서 환산하여 정량함으로써, 식 (F-1)~(F-6)으로 표시되는 화합물 각각의 신남산 잔기의 농도를 측정하여 산출했다.

[0485] [레벨링 후의 경화의 유무]

[0486] (1)~(4) 중 어느 하나의 방법에서의 레벨링 후, 각 방법에서의 가열이나 경시에 의한 피막의 경화 유무를 손가락 촉감으로 확인했다. 경화한 것을 「유」, 경화하지 않은 것을 「무」로 하여, 결과를 표 1에 나타낸다. 또한, 「경화한」이란 대상의 것이 모두 경화한 것을 말한다.

[0487] [자외선에 의한 경화성의 확인]

[0488] 레벨링 후에 경화하지 않은 것(실시예 1~9)에 대하여, 자외선에 의한 경화성의 확인을 행했다. 공기 중에서 저압 수은 램프를 조사하여, 280nm의 적산 광량이 2,000mJ/cm^{2}가 된 시점에 피막이 경화했는지를 손가락 촉감으로 확인했다. 경화한 것을 「유」, 경화하지 않은 것을 「무」로 하여, 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

[0489]

배합량 (질량부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1
F-1	50						40	40		
F-2	50							20		
F-3		20								
F-4							20			
F-5					30	60		40		
F-6		80	100	100	70		40		100	
F-7						40				
F-8										100
신남산 잔기의 농도 (mmol/g)	0.41	0.98	1.00	1.00	1.15	0.91	0.79	0.82	1.00	0
도포막 형성 방법	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)	(4)	(1)	(1)	(3)	(3)
레벨링 후의 경화의 유무	무	무	무	무	무	무	무	무	무	유
자외선 조사 후의 피막 경화의 유무	유	유	유	유	유	유	유	유	유	-