



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월07일
(11) 등록번호 10-2130952
(24) 등록일자 2020년07월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 65/48 (2006.01) C08L 71/00 (2006.01)
C09D 171/00 (2006.01) C09D 4/00 (2006.01)
G02B 1/14 (2014.01)

(52) CPC특허분류
C08G 65/48 (2013.01)
C08L 71/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-7024091
(22) 출원일자(국제) 2014년03월04일
심사청구일자 2018년10월22일

(85) 번역문제출일자 2015년09월03일
(65) 공개번호 10-2015-0124960
(43) 공개일자 2015년11월06일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/055498
(87) 국제공개번호 WO 2014/136787
국제공개일자 2014년09월12일

(30) 우선권주장
JP-P-2013-043215 2013년03월05일 일본(JP)
JP-P-2013-043216 2013년03월05일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
JP4923572 B2*
JP4547642 B2
JP2931599 B2
JP3963169 B2
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
에이지씨 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고

(72) 발명자
다카오 기요타카
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
오토자와 노부유키
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시킴가이샤 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 **함불소에테르 화합물, 하드코트층 형성용 조성물 및 하드코트층을 갖는 물품**

(57) 요약

탄소수 1 ~ 2 의 옥시페플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기와, 탄소수 3 ~ 6 의 옥시페플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시페플루오로알킬렌) 사슬 또는 탄소수 4 의 옥시페플루오로알킬렌기와 그 기 이외의 옥시페플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시페플루오로알킬렌) 사슬의 어느 하나와, 상기 폴리(옥시페플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에 결합된 연결기와, 상기 연결기에 결합된 (메트)아크릴로일기의 하나 이상을 갖는, 하드코트층 등에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있는 함불소에테르 화합물, 그 화합물을 포함하는 하드코트층 형성용 조성물, 그리고 하드코트층을 갖는 물품.

(52) CPC특허분류

C09D 171/00 (2013.01)

C09D 4/00 (2013.01)

G02B 1/14 (2020.05)

(72) 발명자

조무타 다이스케

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

오카노 구니코

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

호시노 다이키

일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

옥시피플루오로디메틸렌기와 옥시피플루오로테트라메틸렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시피플루오로알킬렌) 사슬과,

상기 폴리(옥시피플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에 결합된 연결기와,

상기 연결기에 결합된 (메트)아크릴로일기의 하나 이상을 갖는 것을 특징으로 하는 함불소에테르 화합물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리(옥시피플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단에, 제 2 말단 원자가 탄소 원자인 경우에는 탄소수 1 ~ 6 의 피플루오로알킬기가, 제 2 말단 원자가 산소 원자인 경우에는 탄소수 1 ~ 6 의 피플루오로알킬기가 결합하고 있는 함불소에테르 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 폴리(옥시피플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단이 탄소수 2 의 옥시피플루오로알킬렌기가 존재하는 것인 함불소에테르 화합물.

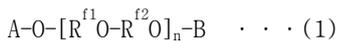
청구항 4

제 1 항에 있어서,

수평균 분자량이 2,000 ~ 40,000 인 함불소에테르 화합물.

청구항 5

하기 식 (1) 로 나타내는 함불소에테르 화합물.



단, 식 (1) 중의 기호는 이하와 같다.

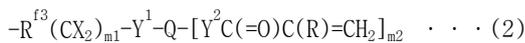
n : 2 이상의 정수.

R^{f1} : 피플루오로디메틸렌기.

R^{f2} : 피플루오로테트라메틸렌기.

A : 탄소수 1 ~ 6 의 피플루오로알킬기, 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 피플루오로알킬기, 또는 B.

B : 하기 식 (2) 로 나타내는 기.



단, 식 (2) 중의 기호는 하기와 같다.

R^{f3} : 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 피플루오로알킬렌기.

X : 수소 원자 또는 불소 원자.

m1 : 0 또는 1.

Y^1 : 단결합, $-C(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-OC(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-O-$, $-C(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다), $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다).

Q : 단결합 또는 $(m_2 + 1)$ 가의 유기기.

Y^2 : $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-(C_kH_{2k})-O-$ (단, k 는 1 ~ 10 의 정수이고, Q 는 N 에 결합한다).

R : 수소 원자 또는 메틸기.

m_2 : 1 이상의 정수.

단, 식 (2) 에 있어서, m_1 이 0 일 때, Y^1 이 $-O-$, $-OC(=O)NH-$ 또는 $-OC(=O)-$ 인 경우는 없다. 또, Y^1 이 $-C(=O)NH-$, $-OC(=O)NH-$, $-O-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ 일 때, Q 는 $(m_2 + 1)$ 가의 유기기이다. 또는, Y^1 과 Y^2 가 $-O-$ 일 때, Q 는 단결합이 아니다.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 B 가 $-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-OC(=O)C(R)=CH_2$ 인 함불소에테르 화합물.

청구항 7

제 5 항에 있어서,

상기 B 가,

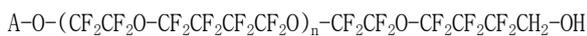


(단, m_2 는 1 또는 2 이고, m_2 가 1 인 경우 Q 는 디이소시아네이트 화합물에서 2 개의 이소시아네이트기를 제외한 2 개의 기이고, m_2 가 2 인 경우 Q 는 트리이소시아네이트 화합물에서 3 개의 이소시아네이트기를 제외한 3 개의 기이고, k 는 2 ~ 6 의 정수이다)

인 함불소에테르 화합물.

청구항 8

하기 식으로 나타내는 화합물.



(단, n 은 2 ~ 45 의 정수, A 는 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다)

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 함불소에테르 화합물과,

광 중합성 화합물 (단, 상기 함불소에테르 화합물을 제외한다) 과,

광 중합 개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코트층 형성용 조성물.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 함불소에테르 화합물의 함유량이 고형분 (100 질량%) 중 0.01 ~ 5 질량% 인 하드코트층 형성용 조성물.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

매체를 추가로 포함하는 하드코트층 형성용 조성물.

청구항 12

기재와,

제 9 항에 기재된 하드코트층 형성용 조성물로부터 형성된 하드코트층을 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 기재의 재료가 금속, 수지, 유리, 세라믹, 또는 이들의 복합 재료인 물품.

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 대상물 (하드코트층 등) 에 우수한 방오성을 부여할 수 있는 함불소에테르 화합물, 그 화합물을 포함하는 광 경화성의 하드코트층 형성용 조성물 및 그 조성물로부터 형성된 방오성의 하드코트층을 갖는 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 내마모성이 필요로 되는 여러 가지 물품 (광학 물품, 디스플레이, 광 기록 매체 등) 은, 통상 흠집이 생기는 것 등을 방지하기 위한 하드코트층을 표면에 갖는다.

[0003] 또, 그 물품에는, 오염 (지문, 피지, 땀, 화장품, 식품, 유성 잉크 등) 이 표면에 부착되기 어렵고, 오염이 표면에 부착되어도 용이하게 제거할 수 있는 특성, 즉 방오성을 가질 것이 요망된다. 예를 들어, 안경 렌즈의 표면에 오염이 부착되면, 양호한 시계를 방해하고, 보기에 좋지 않게 된다. 광 기록 매체의 표면에 오염이 부착되면, 신호의 기록 및 재생에 장애가 발생하는 경우가 있다. 디스플레이의 표면에 오염이 부착되면, 시인성이 저하되고, 터치 패널이 장착된 디스플레이에 있어서는 조작성에 악영향을 미친다.

[0004] 하드코트층에 방오성을 부여할 수 있는 함불소에테르 화합물로는, 하기의 것이 제안되어 있다.

[0005] (1) 탄소수 1 ~ 3 의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위를 갖는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 및 수산기를 갖는 화합물, 그리고 (메트)아크릴로일기 및 수산기를 갖는 화합물을, 트리이소시아네이트에 반응시켜 얻어진, (메트)아크릴로일기를 갖는 함불소에테르 화합물 (특허문헌 1).

[0006] (2) 탄소수 1 ~ 3 의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위를 갖는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 단위와, (메트)아크릴로일기를 갖는 단위를 갖는 공중합체 (특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3963169호

(특허문헌 0002) 일본 특허 제4547642호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 본 발명자들의 지견에 의하면, (1)의 함불소에테르 화합물 및 (2)의 공중합체는, 방오성 중, 지문 오염 제거성은 양호하지만, 유성 잉크를 튕기는 특성 (이하, 유성 잉크 튕김성이라고 기재한다)이 불충분하다.

[0009] 본 발명은, 대상물 (하드코트층 등)에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성)을 부여할 수 있는 함불소에테르 화합물, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성)이 양호한 하드코트층을 형성할 수 있는 하드코트층 형성용 조성물, 그리고 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성)이 우수한 하드코트층을 갖는 물품의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은, 하기 [1] ~ [15]의 구성을 갖는 함불소에테르 화합물, 하드코트층 형성용 조성물 및 하드코트층을 갖는 물품을 제공한다.

[0011] [1] 탄소수 1 ~ 2의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1종이 1 ~ 3개로 이루어지는 기와, 탄소수 3 ~ 6의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1종이 1 ~ 3개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 또는 탄소수 4의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 그 기 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 어느 하나와,

[0012] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에 결합된 연결기와,

[0013] 상기 연결기에 결합된 (메트)아크릴로일기의 1개 이상

[0014] 을 갖는 것을 특징으로 하는 함불소에테르 화합물.

[0015] [2] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이, 탄소수 2의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 탄소수 3 ~ 6의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1종이 1 ~ 3개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 또는 탄소수 4의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 탄소수 2의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬인, [1]의 함불소에테르 화합물.

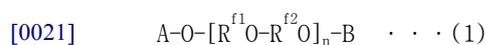
[0016] [3] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이, 옥시퍼플루오로디메틸렌기와 옥시퍼플루오로테트라메틸렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬인, [1] 또는 [2]의 함불소에테르 화합물.

[0017] [4] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단에, 제 2 말단 원자가 탄소 원자인 경우에는 탄소수 1 ~ 6의 퍼플루오로알콕시기가, 제 2 말단 원자가 산소 원자인 경우에는 탄소수 1 ~ 6의 퍼플루오로알킬기가 결합하고 있는, [1] ~ [3] 중 어느 하나의 함불소에테르 화합물.

[0018] [5] 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단이 탄소수 2의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 존재하는 것인 [4]의 함불소에테르 화합물.

[0019] [6] 수평균 분자량이, 2,000 ~ 40,000 인, [1] ~ [5] 중 어느 하나의 함불소에테르 화합물.

[0020] [7] 하기 식 (1)로 나타내는 함불소에테르 화합물.



[0022] 단, 식 (1) 중의 기호는 이하와 같다.

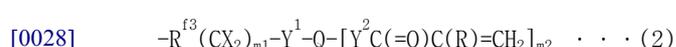
[0023] n : 2 이상의 정수.

[0024] R^{f1} : 퍼플루오로디메틸렌기.

[0025] R^{f2} : 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 18의 퍼플루오로알킬렌기.

[0026] A : 탄소수 1 ~ 6의 퍼플루오로알킬기, 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6의 퍼플루오로알킬기, 또는 B.

[0027] B : 하기 식 (2)로 나타내는 기.



[0029] 단, 식 (2) 중의 기호는 하기와 같다.

- [0030] R^{f3} : 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬렌기.
- [0031] X : 수소 원자 또는 불소 원자.
- [0032] m1 : 0 또는 1.
- [0033] Y^1 : 단결합, $-C(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-OC(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-O-$, $-C(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다), $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다).
- [0034] Q : 단결합 또는 (m2 + 1) 가의 유기기.
- [0035] Y^2 : $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-(C_kH_{2k})-O-$ (단, k 는 1 ~ 10 의 정수이고, Q 는 N 에 결합한다).
- [0036] R : 수소 원자 또는 메틸기.
- [0037] m2 : 1 이상의 정수.
- [0038] 단, 식 (2) 에 있어서, m1 이 0 일 때, Y^1 이 $-O-$, $-OC(=O)NH-$ 또는 $-OC(=O)-$ 인 경우는 없다. 또, Y^1 이 $-C(=O)NH-$, $-OC(=O)NH-$, $-O-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ 일 때, Q 는 (m2 + 1) 가의 유기기이다. 또는, Y^1 과 Y^2 가 $-O-$ 일 때, Q 는 단결합이 아니다.
- [0039] [8] 상기 R^{f2} 가 퍼플루오로테트라메틸렌기이고,
- [0040] 상기 B 가,
- [0041] $-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-OC(=O)C(R)=CH_2$
- [0042] 인, [7] 의 함불소에테르 화합물.
- [0043] [9] 상기 R^{f2} 가 퍼플루오로테트라메틸렌기이고,
- [0044] 상기 B 가,
- [0045] $-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-O-C(=O)NH-Q-[NHC(=O)O-(C_kH_{2k})-O-C(=O)C(R)=CH_2]_{m2}$
- [0046] (단, m2 는 1 또는 2 이고, m2 가 1 인 경우 Q 는 디소시아네이트 화합물에서 2 개의 이소시아네이트기를 제외한 2 가의 기이고, m2 가 2 인 경우 Q 는 트리소시아네이트 화합물에서 3 개의 이소시아네이트기를 제외한 3 가의 기이고, k 는 2 ~ 6 의 정수다)
- [0047] 인, [7] 의 함불소에테르 화합물.
- [0048] [10] 하기 식으로 나타내는 화합물.
- [0049] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2-OH$
- [0050] (단, n 은 2 ~ 45 의 정수, A 는 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기를 나타낸다)
- [0051] [11] 상기 [1] ~ [9] 중 어느 하나의 함불소에테르 화합물과,
- [0052] 광 중합성 화합물 (단, 상기 함불소에테르 화합물을 제외한다) 과,
- [0053] 광 중합 개시제
- [0054] 를 포함하는 것을 특징으로 하는 하드코트층 형성용 조성물.
- [0055] [12] 상기 함불소에테르 화합물의 함유량이, 고형분 (100 질량%) 중 0.01 ~ 5 질량% 인, [11] 의 하드코트층 형성용 조성물.
- [0056] [13] 매체를 추가로 포함하는, [11] 또는 [12] 의 하드코트층 형성용 조성물.
- [0057] [14] 기재와,
- [0058] 상기 [11] ~ [13] 중 어느 하나의 하드코트층 형성용 조성물로부터 형성된 하드코트층

[0059] 을 갖는 것을 특징으로 하는 물품.

[0060] [15] 상기 기재의 재료가, 금속, 수지, 유리, 세라믹, 또는 이들의 복합 재료인, [14] 의 물품.

발명의 효과

[0061] 본 발명의 함불소에테르 화합물은, 대상물 (하드코트층 등) 에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있다.

[0062] 본 발명의 하드코트층 형성용 조성물은, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 우수한 하드코트층을 형성할 수 있다.

[0063] 본 발명의 물품은, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 우수한 하드코트층을 갖는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0064] 본 명세서에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 화합물을 화합물 (1) 이라고 기재한다. 다른 식으로 나타내는 화합물도 마찬가지로 기재한다.

[0065] 이하의 용어 정의는, 본 명세서 및 특허청구범위에 걸쳐 적용된다.

[0066] (메트)아크릴로일기란, 후술하는 $-C(=O)C(R)=CH_2$ 기를 말하고, 아크릴로일기 및 메타크릴로일기의 총칭이다.

[0067] (메트)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트의 총칭이다.

[0068] 중합성 단량체란, 중합 반응성의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 화합물이다.

[0069] 에테르성 산소 원자란, 탄소 원자-탄소 원자 사이에 있어서 에테르 결합 ($-O-$) 을 형성하는 산소 원자이다.

[0070] 연결기란, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬과 (메트)아크릴로일기를 연결하기 위한 기이고, 예를 들어 후술하는 식 (1) 중의 B 로부터 $-C(=O)C(R)=CH_2$ 를 제외한 기이고, 그 기 자체가 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬에 속하지 않는 다른 옥시퍼플루오로알킬렌기를 갖고 있어도 된다.

[0071] 유기기란, 탄소 원자를 갖는 기이다.

[0072] [함불소에테르 화합물]

[0073] 본 발명의 함불소에테르 화합물 (이하, 본 화합물이라고도 기재한다) 은, 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기와, 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 (이하, 제 1 실시형태라고도 기재한다) 또는 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 그 기 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 (이하, 제 2 실시형태라고도 기재한다) 중 어느 것과, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에 결합된 연결기와, 연결기에 결합된 (메트)아크릴로일기의 1 개 이상을 갖는 화합물이다.

[0074] 본 화합물은, 상기 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬에 속하지 않는 다른 옥시퍼플루오로알킬렌기를 갖고 있어도 된다.

[0075] 본 화합물은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에만 연결기를 갖고 있어도 되고, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 양방의 말단 (즉 제 1 말단과 제 2 말단) 에 연결기를 갖고 있어도 된다. 하드코트층에 있어서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단에 결합한 말단기가 자유단이 되고, 하드코트층에 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서는, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에만 연결기를 갖는 것이 바람직하다.

[0076] 본 화합물은, 단일 화합물이어도 되고, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬, 말단기, 연결기 등이 상이한 2 종류 이상의 혼합물이어도 된다.

[0077] 상기 2 종류의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 일방 (제 1 실시형태) 은, 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기와, 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복으로 이루어진다.

[0078] 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기는, 탄소수가 동일한 1

종의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위만으로 구성되어 있어도 되고, 탄소수가 상이한 2 종의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위로 구성되어 있어도 된다. 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기로는, 탄소수 2 의 퍼옥시알킬렌기의 1 ~ 3 개로 이루어지는 기가 바람직하다. 탄소수 2 의 퍼옥시알킬렌기로는, 직사슬형의 퍼옥시알킬렌기인 옥시퍼플루오로디메틸렌기 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 가 바람직하다.

- [0079] 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기는, 탄소수가 동일한 1 종의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위만으로 구성되어 있어도 되고, 탄소수가 상이한 2 종 이상의 옥시퍼플루오로알킬렌 단위로 구성되어 있어도 된다.
- [0080] 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기로는, 하드코트층에 유성 잉크 튕김성을 충분히 부여하는 점에서, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기를 갖는 것이 바람직하고, ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 를 갖는 것이 바람직하다.
- [0081] 본 화합물이 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기를 가짐으로써 하드코트층에 지문 오염 제거성을 부여할 수 있다. 또, 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기를 가짐으로써 하드코트층에 유성 잉크 튕김성을 부여할 수 있다. 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬은 상기 2 종의 기가 결합하여 이루어지는 단위의 반복에 의해 구성된다. 단위의 반복은, 상기 2 종의 기가 랜덤, 블록, 교호 중 어느 것으로 배치되어도 되지만, 교호로 배치되는 것이 바람직하다. 상기 2 종의 기가 교호로 배치되면, 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기에 의한 특성 및 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기에 의한 특성의 양방을 효율적으로 발휘할 수 있다. 즉, 하드코트층은 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 에 추가로, 내마모성도 우수하다.
- [0082] 상기 2 종류의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 다른 일방 (제 2 실시형태) 은, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 그 기 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복으로 이루어진다.
- [0083] 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기로는 분기를 갖는 옥시퍼플루오로알킬렌기여도 되지만, 직사슬형의 옥시퍼플루오로알킬렌기인 옥시퍼플루오로테트라메틸렌기 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 가 보다 바람직하다.
- [0084] 타방의 옥시퍼플루오로알킬렌기로는, 탄소수 1, 2, 3, 5 또는 6 의 직사슬형 또는 분기형의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 2 의 퍼옥시알킬렌기가 특히 바람직하다. 탄소수 2 의 퍼옥시알킬렌기로는, 직사슬형의 퍼옥시알킬렌기인 옥시퍼플루오로디메틸렌기 ($\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}$) 가 바람직하다. 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 중의 단위는 모두 동일해도 되고, 일부의 단위는 다른 단위와 상이해도 된다. 2 개의 단위가 상이하다는 것은 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 상이한 것을 말한다.
- [0085] 본 화합물이, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기를 갖는 것에 의해 하드코트층이 유성 잉크 튕김성이 우수하다. 단, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기만으로 이루어지는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 결정성이 높고, 지문 오염 제거성이 불충분해진다. 그래서, 그 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기를 포함시킴으로써, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 결정성이 저하되고, 하드코트층이 유성 잉크 튕김성 및 지문 오염 제거성이 우수한 것이 된다.
- [0086] 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬에 있어서는, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 그 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 랜덤, 블록, 교호 중 어느 것으로 배치되어도 되지만, 교호로 배치되는 것이 바람직하다. 교호로 배치되면, 하드코트층은 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 에 추가로, 내마모성도 우수하다.
- [0087] 블록의 경우도, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 1 말단에만 연결기를 갖는 것이 바람직하다. 그때, 퍼플루오로알킬기에 가까운 측이, 탄소수가 적은 퍼플루오로알킬렌기, (메트)아크릴로일기에 가까운 측이, 탄소수가 많은 퍼플루오로알킬렌기이면, 하드코트층이 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 보다 우수하다. 예를 들어, 퍼플루오로알킬기에 가까운 측이, 탄소수가 1 ~ 3 인 옥시퍼플루오로알킬렌기의 블록, (메트)아크릴로일기에 가까운 측이, 탄소수가 4 인 옥시퍼플루오로알킬렌기를 필수로 하는 탄소수가 4 ~ 15 인 옥시퍼플루오로알킬렌기의 블록인 것이 바람직하다.
- [0088] 상기 2 종의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 중 제 1 실시형태의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬로는, 탄소수 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 바람직하다. 그 중에서

도, 옥시퍼플루오로디메틸렌기와 옥시퍼플루오로테트라메틸렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 특히 바람직하다.

- [0089] 상기 2 종의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬 중 제 2 실시형태의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬로는, 탄소수 4 의 옥시퍼플루오로알킬렌기와 탄소수 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬인 것이 바람직하다. 그 중에서도, 옥시퍼플루오로테트라메틸렌기와 옥시퍼플루오로디메틸렌기가 결합하여 이루어지는 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 특히 바람직하다.
- [0090] 또한, 이하, 상기 2 종류의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 총칭하여 간단히 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이라고도 한다.
- [0091] 옥시퍼플루오로디메틸렌기와 탄소수 3 이상의 옥시퍼플루오로알킬렌기 (탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 된다) 가 결합한 단위가 반복된 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬은, 미국 특허 제5134211호 명세서에 기재된 공지된 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 이 공지된 방법에 의해, 수소 원자를 갖는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 화합물을 제조할 수 있다. 이 공지 방법에 의해 얻어진 화합물의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 수소 원자를 불소 원자로 변환하여 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬로 할 수 있다.
- [0092] 즉, 상기 공지된 방법으로는, 「CF₂=CFOR⁴CF₂CH₂OH」의 중부가 반응에 의해 「[CF₂CFHOR⁴CF₂CH₂O]」의 반복으로 이루어지는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 화합물을 제조할 수 있다 (상기 「R⁴」는 퍼플루오로알킬렌기나 「[CF₂CF(CF₃)O]_n(CF₂)_m」 등이다). 따라서, 다음으로, 「[CF₂CFHOR⁴CF₂CH₂O]」를 불소화함으로써 「[CF₂CF₂OR⁴CF₂CF₂O]」를 단위로 하는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬로 할 수 있다. 수소 원자의 불소 원자로의 치환은 원소상 불소를 사용하는 직접 불소화법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0093] 따라서, 본 발명에 있어서의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬은, 이 방법으로 제조할 수 있는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬인 것이 바람직하다.
- [0094] 상기 공지된 방법으로, 「CF₂=CFOR⁴CF₂CH₂OH」의 중부가 반응에 의해 「[CF₂CFHOR⁴CF₂CH₂O]」의 반복으로 이루어지는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 화합물을 제조할 때에, 알칸올이나 폴리플루오로알칸올을 개시제로서 사용하면, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 CF₂CFHO 측 말단의 탄소 원자에 알콕시거나 폴리플루오로알콕시기가 결합한 화합물이 생성된다. 따라서, 알콕시거나 폴리플루오로알콕시기가 결합한 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 갖는 화합물을 불소화함으로써, 말단의 옥시퍼플루오로디메틸렌기의 탄소 원자에 퍼플루오로알콕시기가 결합한 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 형성할 수 있다. 알콕시거나 폴리플루오로알콕시기 대신에, 에테르성 산소 원자를 갖는, 알칸올이나 폴리플루오로알칸올을 사용함으로써, 마찬가지로 에테르성 산소 원자를 갖는 퍼플루오로알콕시기를 형성할 수 있다.
- [0095] 본 화합물은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 제 2 말단에, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기 또는 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가 결합하고 있는 화합물이 바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가 결합하고 있는 화합물이 특히 바람직하다. 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 2 개의 말단의 결합손은 탄소 원자의 결합손과 산소 원자의 결합손으로 이루어진다. 따라서, 상기 퍼플루오로알킬기와 에테르성 산소 원자를 갖는 퍼플루오로알킬기는 모두, 제 2 말단이 탄소 원자의 결합손측인 경우에는 산소 원자를 개재하여 결합하고, 제 2 말단이 산소 원자의 결합손측인 경우에는 직접 결합한다. 즉, 제 2 말단이 탄소 원자의 결합손측인 경우에는, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알콕시기 또는 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알콕시기가 제 2 말단에 결합한다.
- [0096] 이와 같은 구성이면, 하드코트층에 현저하게 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있다. 퍼플루오로알킬기로는, CF₃- 또는 CF₃CF₂- 가 특히 바람직하다.
- [0097] 본 화합물은, (옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬에 있어서, 제 1 실시형태에서는 퍼플루오로알킬기에 가까운 측이, 탄소수 1 ~ 2 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기이고, (메트)아크릴로일기에 가까운 측이, 탄소수 3 ~ 6 의 옥시퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 1 ~ 3 개로 이루어지는 기인 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬기에 가까운 쪽이, 옥시퍼플루오로디메틸렌기이고, (메트)아크릴로일기

에 가까운 측이, 다른 일방의 옥시퍼플루오로알킬렌기인 화합물이 특히 바람직하다.

- [0098] (옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬에 있어서, 제 2 실시형태에서는, 퍼플루오로알킬기에 가까운 측이, 탄소수 4 이외의 옥시퍼플루오로알킬렌기이고, (메트)아크릴로일기에 가까운 측이, 탄소수 4의 옥시퍼플루오로알킬렌기인 화합물이 바람직하다. 퍼플루오로알킬기에 가까운 측이, 옥시퍼플루오로디메틸렌기이고, (메트)아크릴로일기에 가까운 측이, 탄소수 4의 옥시퍼플루오로알킬렌기인 화합물이 특히 바람직하다.
- [0099] 이와 같은 구성이면, 하드코트층이 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 현저하게 우수하다. 이 이유는, 유연성이 높은 옥시퍼플루오로디메틸렌기가 자유단인 퍼플루오로알킬기에 가까운 측에 존재할 수 있어, 퍼플루오로알킬기의 운동성이 높아지기 때문이라고 생각된다.
- [0100] 본 화합물의 수평균 분자량은, 2,000 ~ 40,000 이 바람직하다. 수평균 분자량이 그 범위 내이면, 하드코트층 형성용 조성물에 있어서의 다른 성분과의 상용성이 우수하다. 본 화합물의 수평균 분자량은, 2,100 ~ 10,000 이 보다 바람직하고, 2,400 ~ 6,000 이 특히 바람직하다.
- [0101] 본 화합물은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬을 가지므로, 불소 원자의 함유량이 많다. 또한, 상기 서술한 바와 같이, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 결정성을 저하시켜, 하드코트층에 지문 오염 제거성을 부여하는 탄소수가 적은 옥시퍼플루오로알킬렌기 (특히, 옥시퍼플루오로디메틸렌기) 와, 하드코트층에 유성 잉크 튕김성을 부여하는 탄소수가 많은 옥시퍼플루오로알킬렌기 (특히, 옥시퍼플루오로테트라메틸렌기) 가 교호로 배치되도록 연결되어 있다. 그 때문에, 본 화합물은, 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있다.
- [0102] (화합물 (1))
- [0103] 본 화합물로는, 제 1 실시형태에 관련된 화합물로서, 하기 식 (1) 로 나타내는 화합물 (이하, 화합물 (1) 이라고도 기재한다) 이 바람직하다.
- [0104] $A-O-[R^{f1}O-R^{f2}O]_n-B \cdots (1)$
- [0105] 단, 식 (1) 중의 기호는 이하와 같다.
- [0106] n : 2 이상의 정수.
- [0107] R^{f1} : 퍼플루오로디메틸렌기.
- [0108] R^{f2} : 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 18 의 퍼플루오로알킬렌기.
- [0109] A : 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기, 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기, 또는 B.
- [0110] B : 하기 식 (2) 로 나타내는 기.
- [0111] $-R^{f3}(CX_2)_{m1}-Y^1-Q-[Y^2C(=O)C(R)=CH_2]_{m2} \cdots (2)$
- [0112] 단, 식 (2) 중의 기호는 하기와 같다.
- [0113] R^{f3} : 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬렌기.
- [0114] X : 수소 원자 또는 불소 원자.
- [0115] m1 : 0 또는 1.
- [0116] Y^1 : 단결합, $-C(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-OC(=O)NH-$ (단, Q 는 N 에 결합한다), $-O-$, $-C(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다), $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ (단, Q 는 O 에 결합한다).
- [0117] Q : 단결합 또는 (m2 + 1) 개의 유기기.
- [0118] Y^2 : $-O-$, $-NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-(C_kH_{2k})-O-$ (단, k 는 1 ~ 10 의 정수이고, Q 는 N 에 결합한다).
- [0119] R : 수소 원자 또는 메틸기.

- [0120] $m_2 : 1$ 이상의 정수.
- [0121] 단, 식 (2) 에 있어서, m_1 이 0 일 때, Y^1 이 $-O-$, $-OC(=O)NH-$, $-OC(=O)-$ 인 경우는 없다. 또, Y^1 이 $-C(=O)NH-$, $-OC(=O)NH-$, $-O-$, $-C(=O)O-$, $-OC(=O)O-$, $-NHC(=O)NH-$ 또는 $-NHC(=O)O-$ 일 때, Q 는 $(m_2 + 1)$ 가의 유기기이다. 또, Y^1 과 Y^2 가 $-O-$ 일 때, Q 는 단결합은 아니다.
- [0122] 식 (1) 에 있어서, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬은 $[R^{f1}O-R^{f2}O]_n$ 으로 나타낸 부분이다.
- [0123] 식 (1) 중의 n 은, 2 이상의 정수이다. 화합물 (1) 의 수평균 분자량이 지나치게 크면, 단위 분자량당 존재하는 (메트)아크릴로일기의 수가 감소하고, 내마모성이 저하되는 점에서, n 의 상한은 45 가 바람직하다. n 은, 4 ~ 40 이 바람직하고, 5 ~ 35 가 특히 바람직하다.
- [0124] 식 (1) 중의 R^{f1} 은, 퍼플루오로디메틸렌기 (즉, CF_2CF_2) 이다. R^{f1} 이 퍼플루오로디메틸렌기 (즉, CF_2CF_2) 인 점에서, 화합물 (1) 은 열적, 화학적 안정성이 높고, 하드코트층에 우수한 지문 오염 제거성을 부여한다.
- [0125] 식 (1) 중의 R^{f2} 는, 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 3 ~ 18 의 퍼플루오로알킬렌기이다. R^{f2} 는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. 하드코트층에 우수한 유성 잉크 튕김성을 부여하는 점에서는, 직사슬형이 바람직하다. R^{f2} 는, 탄소수 3 ~ 6 의 퍼플루오로알킬렌기이거나, 또는 에테르성 산소 원자를 개재하여 탄소수 3 ~ 6 의 퍼플루오로알킬렌기가 2 개 또는 3 개 반복된 구조를 갖는, 탄소 원자 사이에 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 6 ~ 18 의 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하다.
- [0126] R^{f2} 는 하드코트층에 유성 잉크 튕김성을 충분히 부여하는 점에서는, 탄소수 4 의 퍼플루오로알킬렌기인 것이 바람직하고, 퍼플루오로테트라메틸렌기 (즉, $CF_2CF_2CF_2CF_2$) 인 것이 특히 바람직하다.

[0127] 단위 $[R^{f1}O-R^{f2}O]$ 의 구체예로는, 하기를 들 수 있다.

- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
- $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$

[0128]

$(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2O)$) ,
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 등.

[0129]

[0130]

[0131]

[R^{f1}O-R^{f2}O] 이외의 본 발명에 있어서의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 단위의 구체예로는, 하기를 들 수 있다.

- $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、

[0132]

$(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$) 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O)$)

[0133]

$2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF(CF_3)CF_2OCF(CF_3)CF_2O-CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2OCF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O-CF_2CF_2OCF_2CF_2O)$ 등。

[0134]

[0135] 단위 $[R^{f1}O-R^{f2}O]$ 로는, 하드코트층에 현저하게 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서는, 하기가 바람직하다.

$(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2CF_2O)$ 、
 $(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2OCF(CF_3)CF_2O)$ 。

[0136]

[0137] <A 기>

[0138] 말단기 A 는 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기, 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기, 또는 B 이다. 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서는, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기 또는 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가

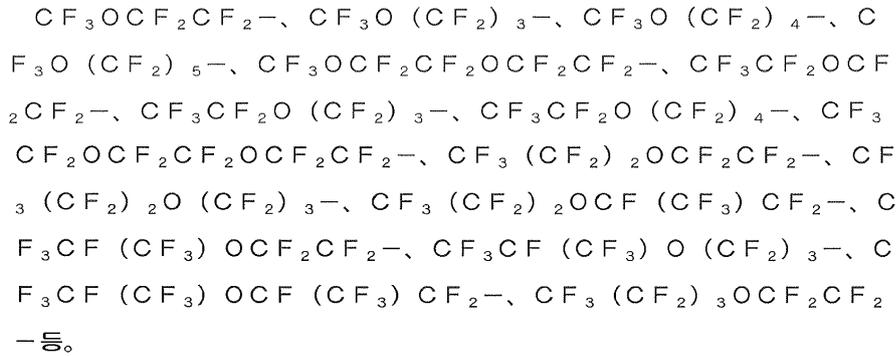
바람직하고, 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기가 특히 바람직하다. 퍼플루오로알킬기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다.

[0139] A 의 구체예로는, 하기를 들 수 있다.

[0140] 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기로서 :

[0141] CF_3- , CF_3CF_2- , $CF_3(CF_2)_2-$, $CF_3(CF_2)_3-$, $CF_3(CF_2)_4-$, $CF_3(CF_2)_5-$, $CF_3CF(CF_3)-$ 등.

[0142] 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기로서 :



[0143]

[0144] A 로는, 하드코트층에 현저하게 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서는, CF_3- 또는 CF_3CF_2- 가 바람직하다.

[0145] <B 기>

[0146] 화합물 (1) 에 있어서, B 가 분자 내에 2 개 있는 경우에는, 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0147] B 로는, 식 (2) 에 있어서의 Y^1 , Q, Y^2 , m1 의 조합이 하기 1 ~ 5 인 것이 바람직하다.

[0148] 1. Y^1 : 단결합, Q : 단결합, Y^2 : -O-, m1 = 1

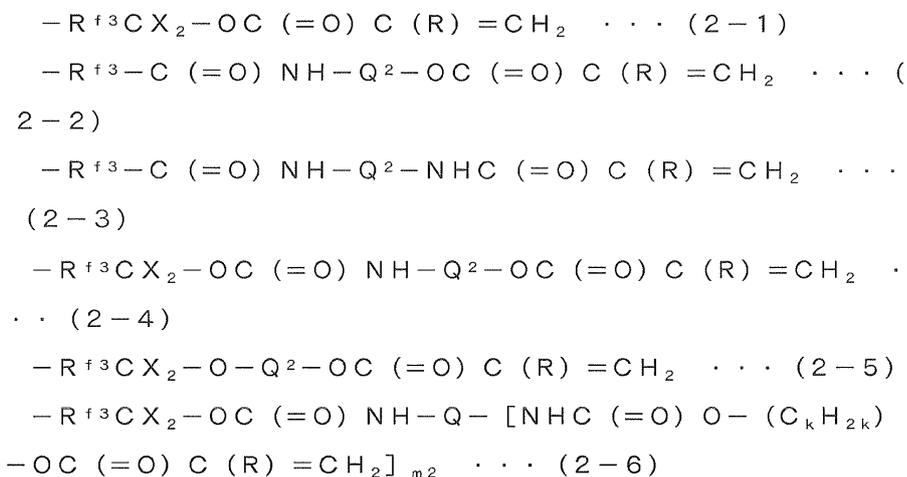
[0149] 2. Y^1 : -C(=O)NH-, Q : (m2 + 1) 가의 유기기, Y^2 : -O- 또는 -NH-, m1 = 0

[0150] 3. Y^1 : -OC(=O)NH-, Q : (m2 + 1) 가의 유기기, Y^2 : -O- 또는 -NH-, m1 = 1

[0151] 4. Y^1 : -O-, Q : (m2 + 1) 가의 유기기, Y^2 : -O-, m1 = 1

[0152] 5. Y^1 : -OC(=O)NH-, Q : (m2 + 1) 가의 유기기, Y^2 : -NHC(=O)O-(C_kH_{2k})-O-, m1 = 1

[0153] B 로는, 화합물 (1) 의 제조가 용이한 점에서, 식 (2-1) ~ (2-6) 으로 나타내는 기가 특히 바람직하다.

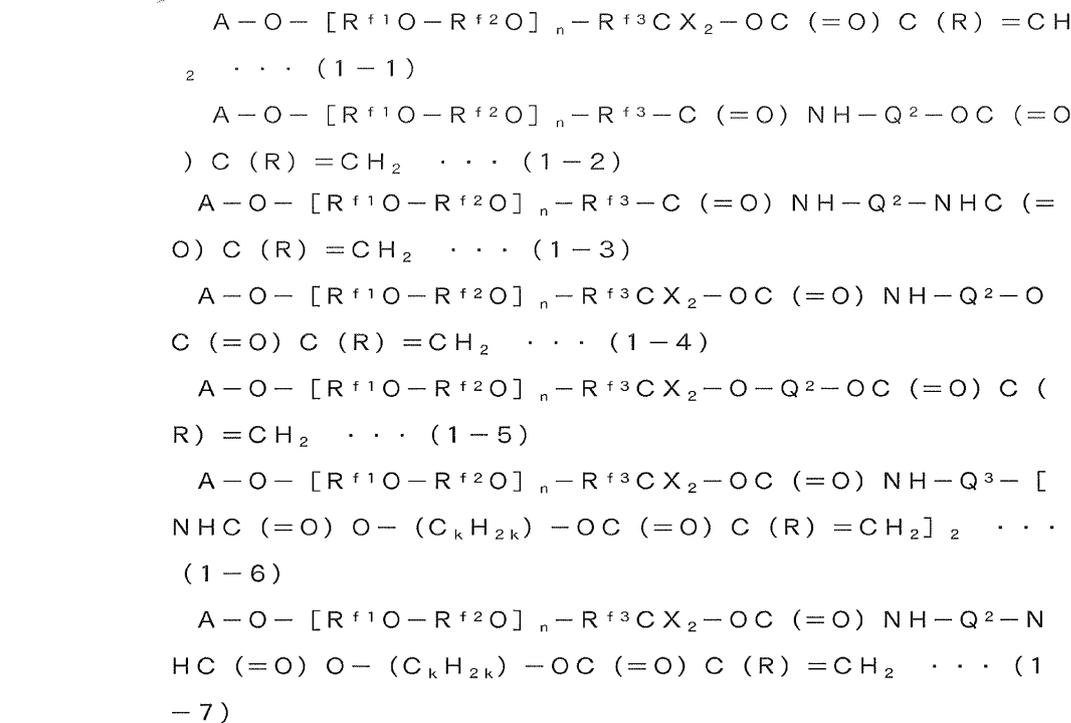


[0154]

[0155] 단, Q² 는 2 개의 유기기이고, Q³ 은, 3 개의 유기기이다. CX₂ 의 2 개의 X 는 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또, 식 (2-6) 의 Q 는 Q² 또는 Q³ 이고, Q 가 Q² 인 경우 m₂ 는 1, Q 가 Q³ 인 경우 m₂ 는 2 이다.

[0156] 또, CX₂ 는 CH₂ 또는 CFH 인 것이 바람직하고, CH₂ 인 것이 특히 바람직하다. (C_kH_{2k}) 는 직사슬형이나 분기형의 알킬렌기이고, (CH₂)_k 인 것이 바람직하고, k 는, 2 ~ 6 이 바람직하고, 2 ~ 3 이 보다 바람직하며, 2 가 특히 바람직하다. 식 (2-6) 의 Q 가 Q² 인 경우, Q² 는, Q²(-NCO)₂ 로 나타내는 디이소시아네이트 화합물에서 2 개의 이소시아네이트기를 제외한 2 개의 기이다. 식 (2-6) 의 Q 가 Q³ 인 경우, Q³ 은, Q³(-NCO)₃ 으로 나타내는 트리이소시아네이트 화합물에서 3 개의 이소시아네이트기를 제외한 3 개의 기이다.

[0157] 이하, B 가 식 (2-1) 로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-1), B 가 식 (2-2) 로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-2), B 가 식 (2-3) 으로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-3), B 가 식 (2-4) 로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-4), B 가 식 (2-5) 로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-5), B 가 식 (2-6) 으로 나타내는 기인 화합물 (1) 을 화합물 (1-6) 또는 화합물 (1-7) 이라고 기재한다.



[0158]

[0159] R^{f3} 은, 에테르성 산소 원자를 갖고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 퍼플루오로알킬렌기이다. 퍼플루오로알킬렌기는, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. 후술하는 화합물 (1) 의 바람직한 제조 방법이 나타내는 바와 같이, R^{f3} 은, [(R^{f1}O)(R^{f2}O)] 의 유도체인 것이 바람직하다. 즉, [R^{f1}O-R^{f2}O] 의 (R^{f2}O) 측말단 CF₂O 가 CX₂ 로 변환된 기인 것이 바람직하다. 예를 들어, [R^{f1}O-R^{f2}O] 가 [CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂O] 인 경우, -R^{f3}CX₂- 는 -CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂CF₂CX₂-, 즉 R^{f3} 은 CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂ 인 것이 바람직하다.

[0160] 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서는, 하기가 바람직하다.

[0161] -CF₂CF₂OCF₂CF₂-, -CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂-, -CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂OCF₂CF₂-, -CF₂CF₂OCF₂CF(CF₃)OCF₂CF₂-, -CF₂CF₂OCF₂CF₂CF₂OCF(CF₃)-

[0162] Q 는 단결합 또는 (m₂ + 1) 개의 유기기이다. (m₂ + 1) 개의 유기기로는, Q², Q³ 등을 들 수 있다.

[0163] Q² 로는, 알킬렌기, 폴리(옥시알킬렌)기, 시클로알킬렌기, 아릴렌기, 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 수산기로

치환된 기 등을 들 수 있다. Q² 로는, 공업적인 제조가 용이한 점에서, 탄소수 2 ~ 6 의 알킬렌기, 그 알킬렌기의 수소 원자의 일부가 수산기로 치환된 기가 바람직하다.

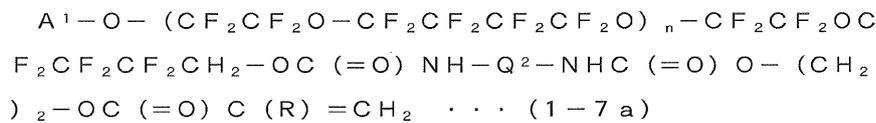
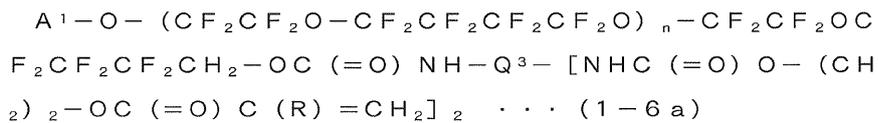
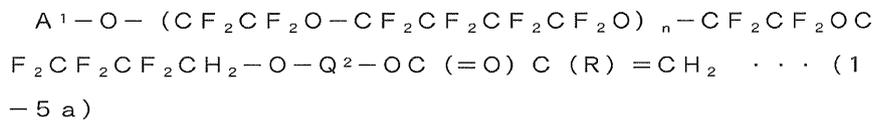
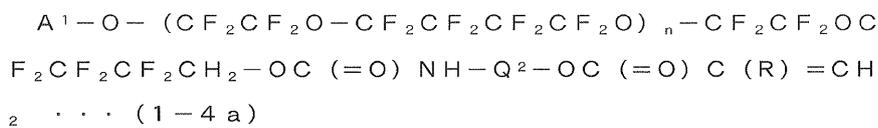
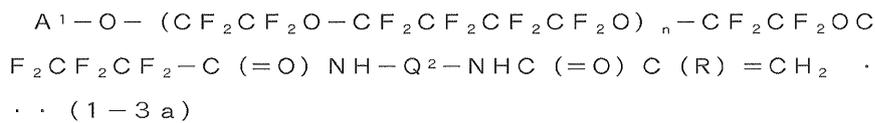
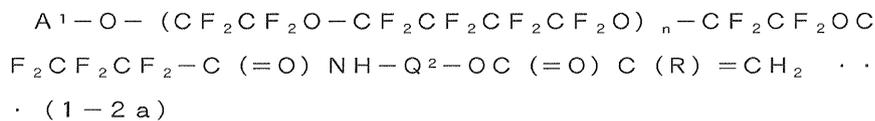
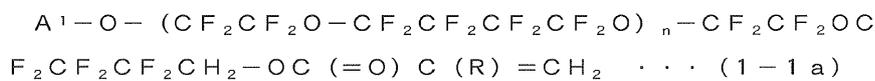
[0164] Q³ 으로는, 디이소시아네이트의 3 량체에서 유래하는 이소시아누레이트 고리, 뷰렛, 어덕트 등을 들 수 있다.

[0165] m2 는, 1 이상의 정수이고, 공업적인 제조가 용이한 점에서, 1 또는 2 가 바람직하다.

[0166] m2 가 2 이상인 경우, 1 분자 중에 존재하는 복수의 Q² 및 R 은, 각각 서로 동일해도 되고, 상이해도 된다. 원료의 입수 용이성이나 제조 용이성의 점에서는, 서로 동일한 것이 바람직하다.

[0167] <바람직한 양태>

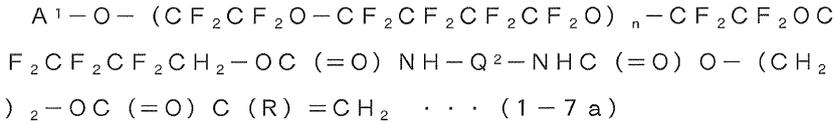
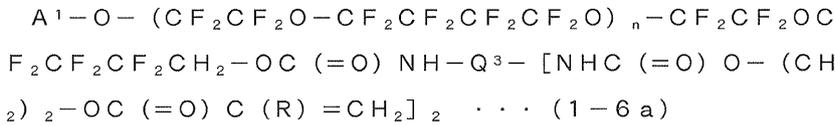
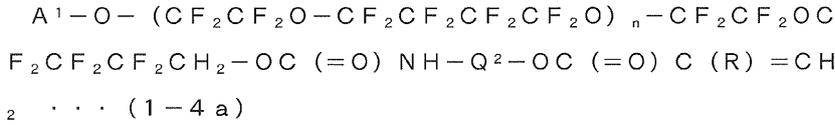
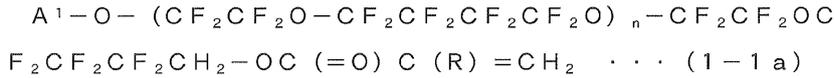
[0168] 화합물 (1) 로는, 상기 서술한 바람직한 A 와, 상기 서술한 바람직한 단위 [R^{f1}O-R^{f2}O] 를 조합한 화합물이 바람직하고, 하기 식으로 나타내는 화합물이 특히 바람직하다. 하기 식으로 나타내는 화합물은, 공업적으로 제조하기 쉽고, 취급하기 쉽고, 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있다.



[0169]

[0170] 단, A¹ 은, CF₃- 또는 CF₃CF₂- 이다.

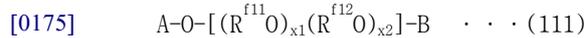
[0171] 상기 화합물 중 보다 바람직한 화합물은, 하기 화합물이다.



[0172]

[0173] (화합물 (111))

[0174] 본 화합물로는, 제 2 실시형태에 관련된 화합물로서, 하기 식 (111) 로 나타내는 화합물 (이하, 화합물 (111) 이라고도 기재한다) 이 바람직하다.



[0176] 단, 식 (111) 중의 기호는 이하와 같다.

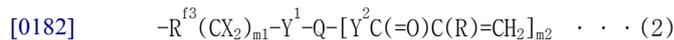
[0177] x_1 및 x_2 : 각각 독립적으로 1 이상의 정수이다.

[0178] R^{f11} : 탄소수 4 의 퍼플루오로알킬렌기.

[0179] R^{f12} : 탄소수 4 이외의 퍼플루오로알킬렌기.

[0180] A : 탄소수 1 ~ 6 의 퍼플루오로알킬기 또는 B.

[0181] B : 하기 식 (2) 로 나타내는 기.



[0183] 단, 식 (2) 중의 기호는 전술한 바와 같다.

[0184] 식 (111) 중의 R^{f11} 은, 탄소수 4 의 퍼플루오로알킬렌기이다. R^{f11} 은, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. 하드코트층에 우수한 유성 잉크 튕김성을 부여하는 점에서는, 직사슬형, 즉 $CF_2CF_2CF_2CF_2$ 가 바람직하다.

[0185] 식 (111) 중의 x_2 는, 1 이상의 정수이다. 하드코트층에 우수한 지문 오염 제거성을 부여하는 점에서, 3 이상의 정수가 바람직하고, 5 이상의 정수가 특히 바람직하다. 화합물 (111) 이 하드코트층 형성용 조성물에 있어서의 다른 성분과의 상용성이 우수한 점에서, 20 이하의 정수가 바람직하고, 10 이하의 정수가 특히 바람직하다.

[0186] 식 (111) 중의 R^{f12} 는, 탄소수 4 이외의 퍼플루오로알킬렌기이다. R^{f12} 는, 탄소수 2 이상인 경우, 직사슬형이어도 되고, 분기형이어도 된다. 하드코트층에 우수한 유성 잉크 튕김성을 부여하는 점에서는, 직사슬형이 바람직하다.

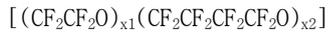
[0187] R^{f12} 는 화합물 (111) 이 하드코트층 형성용 조성물에 있어서의 다른 성분과의 상용성이 우수한 점에서는, 탄소수 1 ~ 3 의 퍼플루오로알킬렌기 및 탄소수 5 ~ 15 의 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하고, 탄소수 1 ~ 3 의 퍼플루오로알킬렌기 및 탄소수 5 ~ 6 의 퍼플루오로알킬렌기가 특히 바람직하다. 하드코트층에 우수한 지문 오염 제거성을 부여하는 점에서는, 탄소수 1 ~ 2 의 퍼플루오로알킬렌기가 바람직하다. 열적 또는 화학

적 안정성의 점에서는, 탄소수 1 이외의 퍼플루오로알킬렌기의 적어도 1 종이 바람직하다. R^{f12} 로는, 1 종 단독이어도 되고, 2 종 이상이어도 된다. 2 종 이상인 경우, 탄소수는 동일해도 되고, 상이해도 된다.

[0188] 식 (111) 에 있어서, [(R^{f11}O)_{x1}(R^{f12}O)_{x2}] 로 나타낸 부분은, (R^{f11}O) 와 (R^{f12}O) 의 결합 순서는 한정되지 않는다.

랜덤, 블록, 교호로 배치되어도 되고, 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에서, 교호로 배치되는 것이 바람직하고, 또한 A 에 가까운 측이 (R^{f12}O) 이고, B 에 가까운 측이 (R^{f11}O) 인 것이 특히 바람직하다.

[0189] [(R^{f11}O)_{x1}(R^{f12}O)_{x2}] 로는, 하드코트층에 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 점에 서는, 하기의 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 특히 바람직하다.



[0192] 단, n 은 상기 2 종 옥시퍼플루오로알킬렌기로 이루어지는 반복 단위의 단위수이고, 1 이상의 정수이다.

[0193] <A 기, B 기>

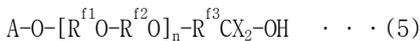
[0194] 종류나 바람직한 범위는 전술과 마찬가지로이다.

[0195] <바람직한 양태>

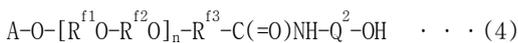
[0196] 화합물 (111) 로는, 상기 서술한 화합물 (1-1a) ~ (1-7a) 를 들 수 있고, 보다 바람직한 화합물은 (1-1a), (1-4a), (1-6a), (1-7a) 이다.

[0197] [함불소에테르 화합물의 제조 방법]

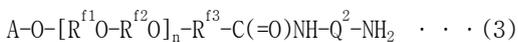
[0198] 화합물 (1-1) 은, 염기 (트리에틸아민 등) 의 존재하, 하기 식 (5) 로 나타내는 화합물 (5) 와 ClC(=O)C(R)=CH₂ 를 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.



[0200] 화합물 (1-2) 는, 염기 (트리에틸아민 등) 의 존재하, 하기 식 (4) 로 나타내는 화합물 (4) 와 ClC(=O)C(R)=CH₂ 를 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.



[0202] 화합물 (1-3) 은, 염기 (트리에틸아민 등) 의 존재하, 하기 식 (3) 으로 나타내는 화합물 (3) 과 ClC(=O)C(R)=CH₂ 를 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.



[0204] 화합물 (1-4) 는, 우레탄화 촉매의 존재하, 화합물 (5) 와 OCN-Q²-OC(=O)C(R)=CH₂ 를 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.

[0205] 화합물 (1-5) 는, 화합물 (5) 와 Ep-R³-OC(=O)C(R)=CH₂ 를 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다. Ep 는 에폭시기이고, R³ 은 알킬렌기이다. 반응 후, Ep-R³- 는, -CH₂CH(OH)-R³-, 즉 Q² 가 된다.

[0206] 화합물 (1-6) 은, 우레탄화 촉매의 존재하, 화합물 (5) 및 HO-(CH₂)₂-OC(=O)C(R)=CH₂ 와 트리이소시아네이트 화합물 (다이이소시아네이트 화합물의 3 량체 등) 을 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.

[0207] 화합물 (1-7) 은, 우레탄화 촉매의 존재하, 화합물 (5) 및 HO-(CH₂)₂-OC(=O)C(R)=CH₂ 와 다이이소시아네이트 화합 물을 반응시키는 방법에 의해, 제조할 수 있다.

- [0208] 화합물 (5), 화합물 (4) 또는 화합물 (3) 은, $A-O-[R^{f1}O-R^{f2}O]_n-$ 의 구조에 따라 공지된 방법으로 제조할 수 있다. 화합물 (5), 화합물 (4) 또는 화합물 (3) 의 제조 방법, 예를 들어 하기와 같다.
- [0209] (화합물 (5) 의 제조 방법)
- [0210] 화합물 (5) 의 제조 방법에 대해, 하기 식 (5a) 로 나타내는 화합물 (5a) 를 예로 들어 설명한다.
- [0211] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2CH_2-OH \quad \dots \quad (5a)$
- [0212] < 화합물 (5a) 의 제조 방법 >
- [0213] 하기 식 (12a) 로 나타내는 화합물 (12a) 를, 환원제 (수소화붕소나트륨, 수소화리튬알루미늄 등) 를 이용하여 수소 환원함으로써, 하기 식 (11a) 로 나타내는 화합물 (11a) 를 얻는다.
- [0214] $CF_2=CF_2O-CF_2CF_2CF_2C(=O)OCH_3 \quad \dots \quad (12a)$
- [0215] $CF_2=CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2OH \quad \dots \quad (11a)$
- [0216] 화합물 (11a) 와 알칸올이나 폴리플루오로알칸올 (메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올 등. 이하, A^2-OH 라고 기재한다.) 을 염기 혹은 4 급 암모늄염 (탄산칼륨, 탄산나트륨, 불화나트륨, 불화칼륨, 불화세슘, 수소화나트륨, tert-부톡시칼륨, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 염화테트라부틸암모늄, 브롬화테트라부틸암모늄 등) 의 존재 하에서 반응시켜, 하기 식 (10a) 로 나타내는 화합물 (10a) 를 얻는다.
- [0217] $A^2-O-(CF_2CFHO-CF_2CF_2CF_2CH_2O)_{n+1}-H \quad \dots \quad (10a)$
- [0218] 화합물 (11a) 에 대한 A^2-OH 의 사용량을 제어함으로써, 목적으로 하는 수평균 분자량을 갖는 화합물 (10a) 를 합성할 수 있다. 또는, A^2-OH 가 화합물 (11a) 자신이어도 되고, 반응 시간의 제어나 생성물의 분리 정제에 의해, 목적으로 하는 수평균 분자량을 갖는 화합물 (10a) 를 합성할 수 있다.
- [0219] 화합물 (11a) 의 합성 및 그 중부가 반응에 의한 화합물 (10a) 의 합성은, 미국 특허 제5134211호 명세서에 기재된 공지된 방법에 따라 실시할 수 있다.
- [0220] 화합물 (10a) 와 $ClC(=O)R^4$ 의 에스테르화 반응에 의해, 하기 식 (9a) 로 나타내는 화합물 (9a) 를 얻는다. 또한, R^4 는, 탄소수 1 ~ 11 의 알킬기, 폴리플루오로알킬기 혹은 퍼플루오로알킬기, 또는 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 11 의 알킬기, 폴리플루오로알킬기 혹은 퍼플루오로알킬기이다.
- [0221] $A^2-O-(CF_2CFHO-CF_2CF_2CF_2CH_2O)_{n+1}-C(=O)R^4 \quad \dots \quad (9a)$
- [0222] 또한, 불소 가스를 이용하여 화합물 (9a) 의 수소 원자를 불소 원자로 치환함으로써, 하기 식 (7a) 로 나타내는 화합물 (7a) 를 얻는다. 또한, R^{f4} 는, 탄소수 1 ~ 11 의 퍼플루오로알킬기 또는 에테르성 산소 원자를 갖는 탄소수 2 ~ 11 의 퍼플루오로알킬기이다. A 는, A^2 에 포함되는 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기이다. 그 불소화 공정은, 예를 들어 국제 공개 제2000/56694호에 기재된 방법 등에 따라 실시할 수 있다.
- [0223] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2O-C(=O)R^{f4} \quad \dots \quad (7a)$
- [0224] 화합물 (7a) 에 알코올 (메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 등. 이하, R^2OH 라고 기재한다. R^2 는, 알킬기이다.) 을 반응시킴으로써, 하기 식 (6a) 로 나타내는 화합물 (6a) 를 얻는다.
- [0225] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2C(=O)OR^2 \quad \dots \quad (6a)$
- [0226] 화합물 (6a) 를, 환원제 (수소화붕소나트륨, 수소화리튬알루미늄 등) 를 이용하여 수소 환원함으로써, 화합물 (5a) 를 얻는다.

- [0227] (화합물 (4) 의 제조 방법)
- [0228] 화합물 (4) 의 제조 방법에 대해, 하기 식 (4a) 로 나타내는 화합물 (4a) 를 예로 들어 설명한다.
- [0229] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-C(=O)NH-Q^2-OH \cdots (4a)$
- [0230] <화합물 (4a) 의 제조 방법>
- [0231] 화합물 (7a) 와 H_2N-Q^2-OH 를 반응시킴으로써, 화합물 (4a) 를 얻는다.
- [0232] (화합물 (3) 의 제조 방법)
- [0233] 화합물 (3) 의 제조 방법에 대해, 하기 식 (3a) 로 나타내는 화합물 (3a) 를 예로 들어 설명한다.
- [0234] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-C(=O)NH-Q^2-NH_2 \cdots (3a)$
- [0235] <화합물 (3a) 의 제조 방법>
- [0236] 상기 화합물 (6a) 의 말단 OR^2 를 통상적인 방법으로 염소 원자로 변환하여 이루어지는 하기 식 (8a) 로 나타내는 화합물 (8a) 와, $H_2N-Q^2-NH_2$ 를 반응시킴으로써, 화합물 (3a) 를 얻는다.
- [0237] $A-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2OCF_2CF_2CF_2-C(=O)Cl \cdots (8a)$
- [0238] [하드코트층 형성용 조성물]
- [0239] 본 발명의 하드코트층 형성용 조성물 (이하, 본 조성물이라고도 기재한다) 은, 본 화합물과, 광 중합성 화합물 (단, 본 화합물을 제외한다) 과, 광 중합 개시제를 포함한다. 본 발명의 하드코트층 형성용 조성물은, 필요에 따라 매체, 다른 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다.
- [0240] (광 중합성 화합물)
- [0241] 광 중합성 화합물은, 후술하는 광 중합 개시제의 존재하, 활성 에너지선을 조사함으로써 중합 반응을 개시하는 단량체이다.
- [0242] 광 중합성 화합물로는, 다관능성 중합성 단량체 (a1) (이하, 단량체 (a1) 이라고도 기재한다), 단관능성 중합성 단량체 (a2) (이하, 단량체 (a2) 라고도 기재한다) 를 들 수 있다. 단, 본 화합물은 제외한다.
- [0243] 광 중합성 화합물은, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 광 중합성 화합물로는, 하드코트층에 우수한 내마모성을 부여하는 점에서, 단량체 (a1) 을 필수 성분으로서 포함하는 것이 바람직하다.
- [0244] 단량체 (a1) 로는, (메트)아크릴로일기를 1 분자 중에 2 개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. (메트)아크릴로일기는 1 분자 중에 3 개 이상 갖는 것이 바람직하고, 3 ~ 30 개 갖는 것이 특히 바람직하다.
- [0245] 단량체 (a1) 로는, 하드코트층에 우수한 내마모성을 부여하는 점에서, (메트)아크릴로일기를 1 분자 중에 3 개 이상 갖고, (메트)아크릴로일기 1 개당 분자량이 120 이하인 단량체 (a11) 이 바람직하다.
- [0246] 단량체 (a11) 로는, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 또는 폴리펜타에리트리톨과, 아크릴산 또는 메타크릴산의 반응 생성물이고, 또한 (메트)아크릴로일기를 3 개 이상, 보다 바람직하게는 4 ~ 20 개 갖는 화합물을 들 수 있다. 구체예로는, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0247] 단량체 (a1) 로는, 우레탄 결합이 수소 결합의 작용으로 의사 가교점으로서 기능하고, (메트)아크릴로일기 1 개당의 분자량이 작지 않아도 하드코트층에 우수한 내마모성을 부여하는 점에서, 우레탄 결합을 분자 내에 갖고, 또한 (메트)아크릴로일기를 1 분자 중에 3 개 이상 갖는 단량체 (a12) 도 바람직하다.
- [0248] 단량체 (a12) 로는, 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트나 하기 화합물 등을 들 수 있다.
- [0249] · 펜타에리트리톨 또는 폴리펜타에리트리톨과, 폴리이소시아네이트와, 하이드록시알킬(메트)아크릴레이트의 반응 생성물이고, 또한 (메트)아크릴로일기를 3 개 이상, 보다 바람직하게는 4 ~ 20 개 갖는 화합물.
- [0250] · 수산기를 갖는 펜타에리트리톨폴리(메트)아크릴레이트 또는 수산기를 갖는 폴리펜타에리트리톨폴리(메트)아

크릴레이트와, 폴리이소시아네이트의 반응 생성물이고, 또한 (메트)아크릴로일기를 3 개 이상, 보다 바람직하게는 4 ~ 20 개 갖는 화합물.

[0251] 단량체 (a2) 로는, (메트)아크릴로일기를 1 분자 중에 1 개 갖는 화합물을 들 수 있다. 구체예로는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0252] 알킬기의 탄소수 1 ~ 13 의 알킬(메트)아크릴레이트, 알릴(메트)아크릴레이트, 벤질(메트)아크릴레이트, 부톡시에틸(메트)아크릴레이트, 부탄디올(메트)아크릴레이트, 부톡시트리에틸렌글리콜모노(메트)아크릴레이트, tert-부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 2-시아노에틸(메트)아크릴레이트, 시클로헥실(메트)아크릴레이트, 2,3-디브로모프로필(메트)아크릴레이트, 디시클로펜테닐(메트)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 2-에톡시에틸(메트)아크릴레이트, 2-(2-에톡시에톡시)에틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 글리세롤(메트)아크릴레이트, 글리시딜(메트)아크릴레이트, 헵타데카플루오로데실(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-(메트)아크릴로일옥시프로필트리메틸암모늄클로라이드, 2-하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, γ -(메트)아크릴옥시프로필트리메톡시실란, 2-메톡시에틸(메트)아크릴레이트, 메톡시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시트리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시디프로필렌 글리콜(메트)아크릴레이트, 메톡시화시클로데카트리엔(메트)아크릴레이트, 모르폴린(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 옥타플루오로펜틸(메트)아크릴레이트, 페녹시하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 페녹시에틸(메트)아크릴레이트, 페녹시디에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시테트라에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시헥사에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 페녹시(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 2-술폰산나트륨에톡시(메트)아크릴레이트, 테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, 테트라하이드로푸르푸릴(메트)아크릴레이트, 트리플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 비닐아세테이트, N-비닐카프로락탐, N-비닐피롤리돈, 디시클로펜타디에닐(메트)아크릴레이트, 이소보르닐아크릴레이트 등.

[0253] (광 중합 개시제)

[0254] 광 중합 개시제로는, 공지된 광 중합 개시제를 사용할 수 있다. 예를 들어, 아릴케톤계 광 중합 개시제 (예를 들어, 아세토페논류, 벤조페논류, 알킬아미노벤조페논류, 벤질류, 벤조인류, 벤조인에테르류, 벤질디메틸케탈류, 벤조일벤조에이트류, α -아실옥시메스테르류 등), 함황계 광 중합 개시제 (예를 들어, 술파이드류, 티오크산톤류 등), 아실포스핀옥사이드류 (예를 들어, 아실디아릴포스핀옥사이드 등), 그 외의 광 중합 개시제를 들 수 있다. 광 중합 개시제는, 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다. 광 중합 개시제는, 아민류 등의 광 증감제와 병용해도 된다.

[0255] 광 중합 개시제의 구체예로는, 하기 화합물을 들 수 있다.

[0256] 4-페녹시디클로로아세토페논, 4-tert-부틸-디클로로아세토페논, 4-tert-부틸-트리클로로아세토페논, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-(4-이소프로필페닐)-2-하이드록시-2-메틸프로판-1-온, 1-(4-도데실페닐)-2-메틸프로판-1-온, 1-{4-(2-하이드록시에톡시)페닐}-2-하이드록시-2-메틸-프로판-1-온, 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤, 2-메틸-1-{4-(메틸티오)페닐}-2-모르폴리노프로판-1-온.

[0257] 벤질, 벤조인, 벤조인메틸에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르, 벤질디메틸케탈, 벤조페논, 벤조일벤조산, 벤조일벤조산메틸, 4-페닐벤조페논, 하이드록시벤조페논, 아크릴화벤조페논, 3,3'-디메틸-4-메톡시벤조페논, 3,3',4,4'-테트라키스(t-부틸퍼옥시카르보닐)벤조페논, 9,10-페난트렌퀴논, 캄파퀴논, 디벤조스베론, 2-에틸안트라퀴논, 4',4''-디에틸이소프탈로페논, (1-페닐-1,2-프로판디온-2(o-에톡시카르보닐)옥시), α -아실옥시메스테르, 메틸페닐글리옥살레이트.

[0258] 4-벤조일-4'-메틸디페닐술파이드, 티오크산톤, 2-클로로티오크산톤, 2-메틸티오크산톤, 2,4-디메틸티오크산톤, 이소프로필티오크산톤, 2,4-디클로로티오크산톤, 2,4-디에틸티오크산톤, 2,4-디이소프로필티오크산톤, 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 벤조일디페닐포스핀옥사이드, 2,6-디메틸벤조일디페닐포스핀옥사이드, 비스(2,6-디메톡시벤조일)-2,4,4-트리메틸펜틸포스핀옥사이드 등.

[0259] (매체)

[0260] 본 조성물은, 필요에 따라 매체를 추가로 포함하고 있어도 된다. 매체를 포함함으로써, 본 조성물의 형태, 점도, 표면장력 등을 조정할 수 있어, 도포 방법에 적절한 액물성으로 제어할 수 있다. 매체를 포함하는 하

드코트층 형성용 조성물의 도막은, 매체를 제거한 후 경화시켜 하드코트층으로 한다.

- [0261] 매체로는, 유기 용매가 바람직하다. 유기 용매로는, 본 조성물의 도포 방법에 적절한 비점을 갖는 유기 용매가 바람직하다.
- [0262] 유기 용매는, 불소계 유기 용매여도 되고, 비불소계 유기 용매여도 되고, 양쪽 용매를 포함해도 된다.
- [0263] 불소계 유기 용매로는, 플루오로알칸, 플루오로 방향족 화합물, 플루오로알킬에테르, 플루오로알킬아민, 플루오로알코올 등을 들 수 있다.
- [0264] 플루오로알칸으로는, 탄소수 4 ~ 8 의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, 예를 들어 C₆F₁₃H (AC-2000 : 제품명, 아사히 유리사 제조), C₆F₁₃C₂H₅ (AC-6000 : 제품명, 아사히 유리사 제조), C₂F₅CHFCHFCF₃ (버트렐 : 제품명, 듀폰사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0265] 플루오로 방향족 화합물로는, 예를 들어 헥사플루오로벤젠, 트리플루오로메틸벤젠, 퍼플루오로톨루엔, 비스(트리플루오로메틸)벤젠 등을 들 수 있다.
- [0266] 플루오로알킬에테르로는, 탄소수 4 ~ 12 의 화합물이 바람직하다. 시판품으로는, 예를 들어 CF₃CH₂OCF₂CF₂H (AE-3000 : 제품명, 아사히 유리사 제조), C₄F₉OCH₃ (노백-7100 : 제품명, 3M 사 제조), C₄F₉OC₂H₅ (노백-7200 : 제품명, 3M 사 제조), C₆F₁₃OCH₃ (노백-7300 : 제품명, 3M 사 제조) 등을 들 수 있다.
- [0267] 플루오로알킬아민으로는, 예를 들어 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민 등을 들 수 있다.
- [0268] 플루오로알코올로는, 예를 들어 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올, 2,2,2-트리플루오로에탄올, 헥사플루오로이소프로판올 등을 들 수 있다.
- [0269] 불소계 유기 용매로는, 본 화합물이 용해되기 쉬운 점에서, 플루오로알칸, 플루오로 방향족 화합물, 플루오로알코올, 플루오로알킬에테르가 바람직하고, 플루오로알코올 및 플루오로알킬에테르가 특히 바람직하다.
- [0270] 비불소계 유기 용매로는, 수소 원자 및 탄소 원자만으로 이루어지는 화합물, 수소 원자, 탄소 원자 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물이 바람직하고, 탄화수소계 유기 용매, 알코올계 유기 용매, 케톤계 유기 용매, 에테르계 유기 용매, 글리콜에테르계 유기 용매, 에스테르계 유기 용매를 들 수 있다.
- [0271] 탄화수소계 유기 용매로는, 헥산, 헵탄, 시클로헥산 등이 바람직하다.
- [0272] 알코올계 유기 용매로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올 등이 바람직하다.
- [0273] 케톤계 유기 용매로는, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등이 바람직하다.
- [0274] 에테르계 유기 용매로는, 디에틸에테르, 테트라하이드로푸란, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 등이 바람직하다.
- [0275] 글리콜에테르계 유기 용매로는, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 프로필렌글리콜모노메틸에테르 등이 바람직하다.
- [0276] 에스테르계 유기 용매로는, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등이 바람직하다.
- [0277] 비불소계 유기 용매로는, 본 화합물의 용해성의 점에서, 글리콜에테르계 유기 용매 및 케톤계 유기 용매가 특히 바람직하다.
- [0278] 매체로는, 플루오로알칸, 플루오로 방향족 화합물, 플루오로알킬에테르, 플루오로알코올, 수소 원자 및 탄소 원자만으로 이루어지는 화합물, 그리고 수소 원자, 탄소 원자 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매가 바람직하다. 특히, 플루오로알칸, 플루오로 방향족 화합물 및 플루오로알킬에테르 및 플루오로알코올에서 선택되는 불소계 유기 용매가 바람직하다.
- [0279] 매체로는, 불소계 유기 용매인 플루오로알칸, 플루오로 방향족 화합물, 플루오로알킬에테르, 플루오로알코올, 비불소계 유기 용매인 수소 원자, 탄소 원자 및 산소 원자만으로 이루어지는 화합물로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 유기 용매를, 합계로 매체 전체의 90 질량% 이상 포함하는 것이, 본 화합물의 용해성을 높이는 점에서 바람직하다.
- [0280] (다른 첨가제)

- [0281] 본 조성물은, 필요에 따라 다른 첨가제를 추가로 포함하고 있어도 된다.
- [0282] 다른 첨가제로는, 콜로이드 실리카, 자외선 흡수제, 광 안정제, 열 경화 안정제, 산화 방지제, 레벨링제, 소포제, 증점제, 침강 방지제, 안료, 염료, 분산제, 대전 방지제, 계면활성제 (방담제, 레벨링제 등), 금속 산화물 입자, 각종 수지 (에폭시 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지 등) 등을 들 수 있다.
- [0283] 또, 본 화합물을 사용할 때, 본 화합물의 제조상 불가피한 화합물 (이하, 불순물이라고도 기재한다) 을 동반해도 된다. 구체적으로는, 본 화합물의 제조 공정에서 생성된 부생성물 및 본 화합물의 제조 공정에서 혼입된 성분이다. 불순물의 함유량은, 본 화합물 (100 질량%) 에 대해 5 질량% 이하가 바람직하고, 2 질량% 이하가 특히 바람직하다. 불순물의 함유량이 상기 범위이면, 하드코트층에 현저하게 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여할 수 있다.
- [0284] 본 화합물 중의 부생성물의 동정 및 정량은, ¹H-NMR (300.4 MHz) 및 ¹⁹F-NMR (282.7 MHz) 에 의해 실시한다.
- [0285] (조성)
- [0286] 본 화합물의 함유량은, 본 조성물의 고형분 (100 질량%) 중 0.01 ~ 5 질량% 가 바람직하고, 0.05 ~ 4 질량% 가 보다 바람직하며, 0.1 ~ 3 질량% 가 특히 바람직하다. 본 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 본 조성물의 저장 안정성, 하드코트층의 외관, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 양호해진다.
- [0287] 광 중합성 화합물의 함유량은, 본 조성물의 고형분 (100 질량%) 중 20 ~ 98.99 질량% 가 바람직하고, 50 ~ 98.99 질량% 가 보다 바람직하며, 60 ~ 98.99 질량% 가 더 바람직하고, 80 ~ 98.99 가 특히 바람직하다. 광 중합성 화합물의 함유량이 상기 범위 내이면, 본 조성물의 저장 안정성, 하드코트층의 외관, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 양호해진다.
- [0288] 광 중합 개시제의 함유량은, 본 조성물의 고형분 (100 질량%) 중 1 ~ 15 질량% 가 바람직하고, 3 ~ 15 질량% 가 보다 바람직하며, 3 ~ 10 질량% 가 특히 바람직하다. 광 중합 개시제의 함유량이 상기 범위 내이면, 광 중합성 화합물과의 상용성이 양호하다. 또, 본 조성물의 경화성이 양호하고, 형성하는 경화막은 경도가 우수하다.
- [0289] 매체를 포함시키는 경우, 매체의 함유량은, 본 조성물 (100 질량%) 중 50 ~ 95 질량% 가 바람직하고, 55 ~ 90 질량% 가 보다 바람직하며, 60 ~ 85 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0290] 다른 첨가제를 포함시키는 경우, 다른 첨가제의 함유량은, 본 조성물의 고형분 (100 질량%) 중 0.5 ~ 20 질량% 가 바람직하고, 1 ~ 15 질량% 가 보다 바람직하며, 1 ~ 10 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0291] 본 조성물의 고형분 농도는, 도포 방법에 적합한 액물성이 되도록 조정하면 된다. 본 조성물의 고형분 농도는, 예를 들어 5 ~ 50 질량% 가 바람직하고, 10 ~ 45 질량% 가 보다 바람직하며, 15 ~ 40 질량% 가 특히 바람직하다.
- [0292] [물품]
- [0293] 본 발명의 물품은, 기재와, 본 조성물로부터 형성된 하드코트층을 갖는다. 기재와 하드코트층의 밀착성을 향상시키는 점에서, 기재와 하드코트층 사이에 프라이머층을 추가로 갖고 있어도 된다.
- [0294] 하드코트층의 두께는, 내마모성 및 방오성의 점에서, 0.5 ~ 10 μm 가 바람직하고, 1 ~ 5 μm 가 특히 바람직하다.
- [0295] (기재)
- [0296] 기재는, 내마모성 및 방오성이 필요로 되는 여러 가지 물품 (광학 렌즈, 디스플레이, 광 기록 매체 등) 의 본체 부분, 또는 그 물품의 표면을 구성하는 부재이다.
- [0297] 기재의 표면의 재료로는, 금속, 수지, 유리, 세라믹, 돌, 이들의 복합 재료 등을 들 수 있다. 광학 렌즈, 디스플레이, 광 기록 매체에 있어서의 기재의 표면의 재료로는, 유리 또는 투명 수지 기재가 바람직하다.
- [0298] 유리로는, 소다라임 유리, 알칼리알루미늄노규산염 유리, 붕규산 유리, 무알칼리 유리, 크리스탈 유리, 석영 유리가 바람직하고, 화학 강화한 소다라임 유리, 화학 강화한 알칼리알루미늄노규산염 유리, 및 화학 강화한 붕규산 유리가 특히 바람직하다. 투명 수지 기재의 재료로는, 아크릴 수지, 폴리카보네이트 수지가 바람직하다.

- [0299] 본 조성물을 사용함으로써, 내마모성 및 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 이 우수한 하드코트층이 얻어진다. 그 하드코트층을 갖는 물품은, 터치 패널을 구성하는 부재로서 바람직하다. 터치 패널이란, 손가락 등에 의한 접촉에 의해 그 접촉 위치 정보를 입력하는 장치와 표시 장치를 조합한 입력/표시 장치 (터치 패널 장치) 의, 입력 장치이다. 터치 패널은, 기재와, 입력 검출 방식에 따라, 투명 도전막, 전극, 배선, IC 등으로 구성되어 있다. 물품의 하드코트층을 갖는 면을 터치 패널의 입력면으로 함으로써, 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 갖는 터치 패널이 얻어진다. 터치 패널용 기재의 재질은, 투광성을 갖는다. 구체적으로는, JIS R 3106 에 준한 수직 입사형 가시광 투과율이 25 % 이상이다.
- [0300] (프라이머층)
- [0301] 프라이머층으로는, 공지된 것을 들 수 있다. 프라이머층은, 예를 들어 프라이머층 형성용 조성물을 기재의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 형성된다.
- [0302] (물품의 제조 방법)
- [0303] 물품은, 예를 들어 하기 공정 (I) 및 공정 (II) 를 거쳐 제조된다.
- [0304] (I) 필요에 따라, 프라이머층 형성용 조성물을 기재의 표면에 도포하고, 건조시켜 프라이머층을 형성하는 공정.
- [0305] (II) 본 조성물을 기재 또는 프라이머층의 표면에 도포해 도막을 얻고, 매체를 포함하는 도막의 경우에는 매체를 제거하고, 광 경화시켜 하드코트층을 형성하는 공정.
- [0306] 공정 (I) :
- [0307] 도포 방법으로는, 공지된 수법을 적절히 사용할 수 있다. 그 도포 방법으로는, 스펀 코트법, 와이프 코트법, 스프레이 코트법, 스쿠지 코트법, 딥 코트법, 다이 코트법, 잉크젯법, 플로우 코트법, 롤 코트법, 캐스트법, 랭뮤어·블로드젯법, 그라비아 코트법 등을 들 수 있다.
- [0308] 건조 온도는, 50 ~ 140 °C 가 바람직하다.
- [0309] 건조 시간은, 5 분간 ~ 3 시간이 바람직하다.
- [0310] 공정 (II) :
- [0311] 도포 방법으로는, 공정 (I) 에서 예시한 공지된 도포 방법을 들 수 있다.
- [0312] 본 조성물이 매체를 포함하는 경우, 광 경화시키기 전에, 도막으로부터 매체를 제거하고 건조막으로 한다. 매체의 제거 방법으로는, 공지된 방법을 적절히 사용할 수 있다. 그 제거 방법으로는, 가열, 감압, 감압하에서 가열하는 방법을 들 수 있다. 또한, 얻어진 건조막은, 매체를 10 질량% 미만 포함하는 것이 바람직하고, 1 질량% 미만 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0313] 가열하는 경우의 온도는, 50 ~ 120 °C 가 바람직하다.
- [0314] 용매의 제거 시간은, 0.5 분간 ~ 3 시간이 바람직하다.
- [0315] 광 경화는, 본 조성물이 매체를 포함하지 않는 경우에는 도막에 대해, 본 조성물이 매체를 포함하는 경우에는 건조막에 대해 실시하는 것이 바람직하다.
- [0316] 광 경화는, 활성 에너지선을 조사함으로써 실시된다.
- [0317] 활성 에너지선으로는, 자외선, 전자선, X 선, 방사선, 고주파선 등을 들 수 있고, 파장 180 ~ 500 nm 의 자외선이 경제적으로 바람직하다.
- [0318] 활성 에너지선원으로는, 자외선 조사 장치 (크세논 램프, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈 할라이드 램프, 카본 아크등, 텅스텐 램프 등), 전자선 조사 장치, X 선 조사 장치, 고주파 발생 장치 등을 사용할 수 있다.
- [0319] 활성 에너지선의 조사 시간은, 본 화합물의 종류, 광 중합성 화합물의 종류, 광 중합 개시제의 종류, 도막의 두께, 활성 에너지선원 등의 조건에 따라 적절히 변경할 수 있다. 통상은, 0.1 ~ 60 초간 조사함으로써 목적이 달성된다.
- [0320] 경화 반응을 완결시킬 목적으로, 활성 에너지선의 조사 후에 가열해도 된다. 가열 온도는, 50 ~ 120 °C 가 바람직하다.

- [0321] 실시예
- [0322] 이하에 실시예를 이용하여 본 발명을 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 이하에 있어서 「%」는 특별히 기재가 없는 한 「질량%」이다. 또한, 예 1, 2, 5 ~ 7 은 실시예, 예 3 및 4 는 비교예이다.
- [0323] [측정 · 평가]
- [0324] (수평균 분자량 (Mn))
- [0325] 분자량 측정용의 표준 시료로서 시판되고 있는 중합도가 상이한 여러 종류의 단분산 폴리메틸메타크릴레이트의 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 를, 시판되는 GPC 측정 장치 (토소사 제조, 장치명 : HLC-8220GPC) 로, 용리액에 아사히클린 AK-225 (제품명, 아사히 유리사 제조, C₃F₅HC1₂) : 헥사플루오로이소프로판올 = 99 : 1 (체적비) 의 혼합 용매를 이용하여 측정하고, 폴리메틸메타크릴레이트의 분자량과 유지 시간 (리텐션 타임) 의 관계를 기초로 검량선을 작성하였다.
- [0326] 함불소에테르 화합물을 상기 혼합 용매로 1.0 질량% 로 희석하고, 0.5 μm 의 필터에 통과시킨 후, 함불소에테르 화합물에 대한 GPC 를, 상기 GPC 측정 장치를 이용하여 측정하였다.
- [0327] 상기 검량선을 이용하여, 함불소에테르 화합물의 GPC 스펙트럼을 컴퓨터 해석함으로써 함불소에테르 화합물의 수평균 분자량 (Mn) 을 구하였다.
- [0328] (물 접촉각)
- [0329] JIS R 3257 「기판 유리 표면의 젖음성 시험 방법」에 준거해, 하드코트층의 5 개소에 물방울을 엮고, 각 물방울에 대해 정적법에 의해 물 접촉각을 측정하였다. 액적은 약 2 μl/방울이고, 측정은 20 °C 에서 실시하였다. 물 접촉각은, 5 측정값의 평균값 (n = 5) 으로 나타낸다. 또한, 방오성의 점에서, 물 접촉각은 95 도 이상이 바람직하다.
- [0330] (노르말헥사데칸 접촉각)
- [0331] JIS R 3257 「기판 유리 표면의 젖음성 시험 방법」에 준거해, 하드코트층의 3 개소에 노르말헥사데칸 방울을 엮고, 각 노르말헥사데칸 방울에 대해 정적법에 의해 노르말헥사데칸 접촉각을 측정하였다. 액적은 2 μl/방울이고, 측정은 20 °C 에서 실시하였다. 접촉각은, 3 측정값의 평균값 (n = 3) 으로 나타낸다. 또한, 방오성의 점에서, 노르말헥사데칸 접촉각은 60 도 이상이 바람직하다.
- [0332] (하드코트층 외관)
- [0333] 하기의 기준에 따라, 육안에 의해 하드코트층의 외관을 평가하였다.
- [0334] ○ (양호) : 이물질이 확인될 수 없고, 막두께가 균일하다.
- [0335] △ (가능) : 이물질은 확인될 수 없지만, 막두께에 불균일이 있다.
- [0336] × (불량) : 이물질이 확인되고, 막두께에 불균일이 있다.
- [0337] (유성 잉크 튕김성)
- [0338] 하드코트층의 표면에 펠트펜 (제브라사 제조, 제품명 : 맞키 극세 흑색) 으로 선을 그리고, 유성 잉크의 부착 상태를 육안으로 관찰함으로써 평가하였다. 평가 기준은 하기와 같다.
- [0339] ◎ (우량) : 유성 잉크를 구슬상으로 튕긴다.
- [0340] ○ (양호) : 유성 잉크를 구슬상으로 튕기지 않고, 선상으로 튕기고, 선폭이 펠트펜의 펜 끝 폭의 50 % 미만이다.
- [0341] △ (가능) : 유성 잉크를 구슬상으로 튕기지 않고, 선상으로 튕기고, 선폭이 펠트펜의 펜 끝 폭의 50 % 이상 100 % 미만이다.
- [0342] × (불량) : 유성 잉크를 구슬상으로도 선상으로도 튕기지 않고, 표면에 깔끔하게 선을 그릴 수 있다.
- [0343] (지문 오염 제거성)
- [0344] 인공 지문액 (올레산과 스쿠알렌으로 이루어지는 액) 을, 실리콘 고무 마개의 평탄면에 부착시킨 후, 여분의 유

분을 부직포 (아사히 화성사 제조, 제품명 : 뱀코트 M-3) 로 닦아내어, 지문의 스탬프를 준비하였다. 그 지문 스탬프를, 하드코트층을 갖는 물품 상에 얹고, 1 kg 의 하중으로 10 초간 눌렀다. 지문이 부착된 지점의 헤이즈를 헤이즈 미터 (토요 세이키사 제조) 로 측정하였다. 다음으로, 지문이 부착된 지점에 대해, 티슈를 장착한, 왕복식 트레이버스 시험기 (케이엔티사 제조) 를 이용하여, 하중 500 g 으로 닦아내기를 실시하였다. 닦아내기-왕복마다 헤이즈의 값을 측정하고, 10 왕복 닦아내기까지의 동안에, 헤이즈가 육안으로 확인할 수 없는 경우를 ○ (양호), 헤이즈가 육안으로 확인할 수 있는 경우를 × (불량) 로 하였다.

- [0345] (내마모성)
- [0346] 하드코트층을 갖는 물품에 대해, JIS L 0849 에 준거해 왕복식 트레이버스 시험기 (케이엔티사 제조) 를 이용하여, 셀룰로오스제 부직포 (쿠라레사 제조, 제품명 : 쿠라플렉스) 를 하중 500 g 으로 5,000 회 왕복시킨 후, 물 접촉각 및 노르말헥사데칸 접촉각을 측정하였다.
- [0347] 마찰 횡수를 증대시켰을 때의 물 접촉각 및 노르말헥사데칸 접촉각의 저하가 작을수록 마찰에 의한 성능의 저하가 작고, 내마모성이 우수하다.
- [0348] (연필 정도)
- [0349] JIS K 5600 에 준해 측정하였다.
- [0350] [화합물]
- [0351] (광 중합성 화합물)
- [0352] (a-1) : 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (단량체 (a11) 에 해당).
- [0353] (a-2) : 트리스(아크릴로일옥시에틸)이소시아누레이트 (단량체 (a12) 에 해당). (광 중합 개시제)
- [0354] (b-1) : 2-메틸-1-{4-(메틸티오)페닐}-2-모르폴리노프로판-1-온. (유기 용매)
- [0355] (c-1) : 2,2,3,3-테트라플루오로프로판올.
- [0356] (c-2) : 프로필렌글리콜모노메틸에테르.
- [0357] (c-3) : 아세트산부틸.
- [0358] [하드코트층 형성용 조성물]
- [0359] 30 ml 의 바이알관에, 하기의 예에서 제조한 함불소에테르 화합물 또는 그것을 포함하는 혼합물의 2 mg, 광 중합성 화합물 (a-1) 의 94 mg, 광 중합성 화합물 (a-2) 의 94 mg, 광 중합 개시제 (b-1) 의 12 mg, 유기 용매 (c-1) 의 150 mg, 유기 용매 (c-2) 의 120 mg 및 유기 용매 (c-3) 의 180 mg 을 넣어, 상온 및 차광으로 한 상태로, 1 시간 교반하여, 하드코트층 형성용 조성물을 얻었다.
- [0360] 이어서, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (이하, PET 라고도 기재한다) 기재의 표면에 하드코트층 형성용 조성물을 바코트에 의해 도포하여, 도막을 형성하고, 50 °C 의 핫 플레이트로 1 분간 건조시켜, 기재의 표면에 건조막을 형성하였다. 이어서, 고압 수은 램프를 이용하여 자외선 (광량 : 300 mJ/cm², 파장 365 nm 의 자외선 적산 에너지량) 을 조사해, 기재의 표면에 두께 5 μm 의 하드코트층을 형성하였다. 하드코트층 형성용 조성물의 조성 및 하드코트층의 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0361] [예 1 : 화합물 (1-1a-1) 의 제조]
- [0362] (예 1-1)
- [0363] 300 ml 의 3 구 둥근 바닥 플라스크에, 수소화붕소나트륨 분말의 14.1 g 을 넣고, 아사히클린 AK-225 의 350 g 을 첨가하였다. 빙욕에서 냉각하면서 교반하고, 질소 분위기하, 내온이 10 °C 를 초과하지 않도록 화합물 (12a) 의 100 g, 메탄올의 15.8 g, 아사히클린 AK-225 의 22 g 을 혼합한 용액을 적하 깔때기로부터 천천히 적하하였다. 전체량 적하한 후, 추가로 메탄올의 10 g 과 아사히클린 AK-225 의 10 g 을 혼합한 용액을 적하하였다. 그 후, 빙욕을 분리하고, 실온까지 천천히 승온시키면서 교반을 계속하였다. 실온에서 12 시간 교반 후, 다시 빙욕에서 냉각하고, 액성이 산성이 될 때까지 염산 수용액을 적하하였다. 반응 종료 후, 물로 1 회, 포화 식염수로 1 회 세정하고, 유기상을 회수하였다. 회수한 유기상을 황산마그네슘으로 건조한 후, 고흡분을 필터에 의해 여과하고, 이배레이터로 농축하였다. 회수한 농축액을 감압 증류해, 화합물 (11a) 의 80.6 g (수율 88 %) 을 얻었다.

- [0364] $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3 \cdots (12a)$
- [0365] $\text{CF}_2=\text{CFO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdots (11a)$
- [0366] 화합물 (11a) 의 NMR 스펙트럼 ;
- [0367] $^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름, 기준 : TMS) δ (ppm) : 2.2 (1H), 4.1 (2H).
- [0368] $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름, 기준 : CFCl_3) δ (ppm) : -85.6 (2F), -114.0 (1F), -122.2 (1F), -123.3 (2F), -127.4 (2F), -135.2 (1F).
- [0369] (예 1-2)
- [0370] 환류 냉각기를 접속시킨 50 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-1 에서 얻은 화합물 (11a) 의 5.01 g, 메탄올의 5.06 g 을 넣고, 수산화칼륨의 펠릿의 0.54 g 을 첨가하였다. 질소 분위기하, 25 °C 에서 종야 교반한 후, 염산 수용액을 첨가해, 과잉의 수산화칼륨을 처리하고, 물과 아사히클린 AK-225 를 첨가해 분액 처리를 실시하였다. 3 회의 수세 후, 유기상을 회수하고, 이배퍼레이터로 농축함으로써, 메탄올 부가체의 5.14 g 을 얻었다. 다시, 환류 냉각기를 접속시킨 50 ml 가지형 플라스크에, 메탄올 부가체의 1.0 g, 수산화칼륨의 펠릿의 0.13 g 을 첨가해, 100 °C 로 가열하면서, 화합물 (11a) 의 10.86 g 을 적하하였다. 100 °C 를 유지한 채로, 추가로 9 시간 교반한 후, 염산수용액을 첨가해, 과잉의 수산화칼륨을 처리하고, 물과 아사히클린 AK-225 를 첨가해 분액 처리를 실시하였다. 3 회의 수세 후, 유기상을 회수하고, 이배퍼레이터로 농축함으로써, 고점도의 올리고머의 11 g 을 얻었다. 다시, 아사히클린 AK-225 로 2 배로 희석하고, 실리카 겔 칼럼 크로마토그래피 (전개 용매 : 아사히클린 AK-225) 에 전개해 분취하였다. 각 프랙션에 대해, 단위수 (n + 1) 의 평균값을 $^{19}\text{F-NMR}$ 의 적분값으로부터 구하였다. 하기 식 (10a-1) 중, (n + 1) 의 평균값이 7 ~ 10 인 프랙션을 합친 화합물 (10a-1) 의 4.76 g 을 얻었다.
- [0371] $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFHO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_{n+1}-\text{H} \cdots (10a-1)$
- [0372] 화합물 (10a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;
- [0373] $^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름, 기준 : TMS) δ (ppm) : 3.7 (3H), 4.0 (2H), 4.4 (18.4H), 6.0 ~ 6.2 (9.2H).
- [0374] $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름, 기준 : CFCl_3) δ (ppm) : -84.7 ~ -87.0 (18.4F), -89.4 ~ -91.6 (18.4F), -121.5 (16.4F), -123.4 (2F), -128.0 (18.4F), -145.3(9.2F).
- [0375] 단위수 (n + 1) 의 평균값 : 9.2.
- [0376] (예 1-3)
- [0377] 환류 냉각기를 접속시킨 200 ml 의 가지형 플라스크에, 예 1-2 에서 얻은 화합물 (10a-1) 의 100 g 을 첨가해, 질소 분위기하, 실온에서 교반하면서 염화아세틸의 28.6 g 을 20 분에 걸쳐 적하하였다. 50 °C 에서 4.5 시간 교반한 후, $^1\text{H-NMR}$ 로 원료의 소실을 확인하였다. 반응 용액을 이배퍼레이터로 농축하였다. 농축 후의 용액을 아사히클린 AK-225 로 희석하고, 실리카 겔의 20 g 으로 처리한 후, 여과로 고형물을 제거하였다. 이배퍼레이터로 재차 농축함으로써, 하기 식 (9a-1) 중, 단위수 (n + 1) 의 평균값이 9.2 인, 화합물 (9a-1) 의 98.1 g (수율 97 %) 을 얻었다.
- [0378] $\text{CH}_3-\text{O}-(\text{CF}_2\text{CFHO}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O})_{n+1}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \cdots (9a-1)$
- [0379] 화합물 (9a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;
- [0380] $^1\text{H-NMR}$ (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름 + R-113($\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$), 기준 : TMS) δ (ppm) : 2.0 (3H), 3.6 (3H), 4.4 ~ 4.9 (18.4H), 6.0 ~ 6.2 (9.2H).
- [0381] $^{19}\text{F-NMR}$ (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름 + R-113, 기준 : CFCl_3) δ (ppm) : -85.5 ~ -86.7 (18.4F), -91.5 ~

-93.9 (18.4F), -121.7 ~ -122.8 (18.4F), -128.4 ~ -129.6 (18.4F), -145.9 (9.2F).

- [0382] 단위수 (n + 1) 의 평균값 : 9.2.
- [0383] (예 1-4)
- [0384] 오토클레이브 (니켈제, 내용적 1 ℓ) 를 준비하고, 오토클레이브의 가스 출구에, 25 ℃ 로 유지한 냉각기, NaF 펌프 충전층, 및 0 ℃ 로 유지한 냉각기를 직렬로 설치하였다. 또, 0 ℃ 로 유지한 냉각기로부터 응집한 액을 오토클레이브로 되돌리는, 액체 반송 라인을 설치하였다.
- [0385] 오토클레이브에 R-419 (CF₂ClCFClCF₂OCF₂CF₂Cl) 의 750 g 을 투입하고, 25 ℃ 로 유지하면서 교반하였다. 오토클레이브에 질소 가스를 25 ℃ 에서 1 시간 불어넣은 후, 질소 가스로 20 체적% 로 희석한 불소 가스 (이하, 20 % 불소 가스라고도 기재한다) 를, 25 ℃, 유속 5.3 ℓ/시간으로 1 시간 불어넣었다. 이어서, 20 % 불소 가스를 동일한 유속으로 불어넣으면서, 예 1-3 에서 얻은 화합물 (9a-1) 의 70 g 을 R-419 의 136 g 에 용해한 용액을, 7.4 시간에 걸쳐 주입하였다.
- [0386] 이어서, 20 % 불소 가스를 동일한 유속으로 불어넣으면서, 오토클레이브의 내압을 0.15 MPa (게이지압) 까지 가압하였다. 오토클레이브 내에, R-419 중에 0.0056 g/ml 의 벤젠을 포함하는 벤젠 용액의 4 ml 를, 25 ℃ 에서부터 40 ℃ 로까지 가열하면서 주입하고, 오토클레이브의 벤젠 용액 주입구를 닫았다. 20 분 교반한 후, 다시 벤젠 용액의 4 ml 를, 40 ℃ 를 유지하면서 주입하고, 주입구를 닫았다. 동일한 조작을 추가로 4 회 반복하였다. 벤젠의 주입 총량은 0.1 g 이었다.
- [0387] 또한, 20 % 불소 가스를 동일한 유속으로 불어넣으면서, 1 시간 교반을 계속하였다. 이어서, 오토클레이브 내의 압력을 대기압으로 해, 질소 가스를 1 시간 불어넣었다. 오토클레이브의 내용물을 이베퍼레이터로 농축해, 하기 식 (7a-1) 중, 단위수 (n) 의 평균값이 8.2 인, 화합물 (7a-1) 의 82.3 g (수율 97 %) 을 얻었다.
- [0388] CF₃-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O-C(=O)CF₃ ··· (7a-1)
- [0389] 화합물 (7a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;
- [0390] ¹⁹F-NMR (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름+R-113, 기준 : CFC1₃) δ (ppm) : -57.3 (3F), -77.5 (3F), -85.0 (34.8F), -88.5 (2F), -90.5 (34.8F), -92.5 (2F), -127.5 (36.F).
- [0391] 단위수 (n) 의 평균값 : 8.2.
- [0392] (예 1-5)
- [0393] 500 ml 의 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로 (알콕시비닐에테르) 공중합체 (PFA) 제 둥근 바닥 가지형 플라스크에, 예 1-4 에서 얻은 화합물 (7a-1) 의 82.3 g 및 아사히클린 AK-225 의 250 ml 를 넣었다. 질소 분위기 하, 메탄올의 3.9 g 을 적하 깔때기로부터 천천히 적하하였다. 12 시간 교반하였다. 반응 혼합물을 이베퍼레이터로 농축하여, 하기 식 (6a-1) 중, 단위수 (n) 의 평균값이 8.2 인, 화합물 (6a-1) 의 77.7 g (수율 100 %) 을 얻었다.
- [0394] CF₃-O-(CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂CF₂O)_n-CF₂CF₂O-CF₂CF₂CF₂C(=O)OCH₃ ··· (6a-1)
- [0395] 화합물 (6a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;
- [0396] ¹H-NMR (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름+R-113, 기준 : TMS) δ (ppm) : 3.8 (3H).
- [0397] ¹⁹F-NMR (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름+R-113, 기준 : CFC1₃) δ (ppm) : -57.3 (3F), -84.9 (34.8F), -90.5 (34.8F), -92.5 (2F), -120.2 (2F), -127.3 (32.8F), 128.2 (2F).
- [0398] 단위수 (n) 의 평균값 : 8.2.
- [0399] (예 1-6)
- [0400] 500 ml 의 유리제 둥근 바닥 가지형 플라스크에, 염화리튬의 0.52 g, 예 1-5 에서 얻은 화합물 (6a-1) 의 77.7 g, 및 탈수 에탄올의 51.6 mg 을 넣었다. 얻어진 혼합 용액을 10 ℃ 에서 교반하면서, 수소화붕소나트륨의 2.11 g 을 탈수 에탄올의 63.3 g 에 용해한 용액을 30 분간에 걸쳐 적하하였다. 18 시간 교반한 후, 10 %

염산을 용액이 산성이 될 때까지 첨가하였다. 아사히클린 AK-225 의 100 ml 로 희석한 후, 물의 100 ml 로 2 회 세정하였다. 유기상을 회수하고, 이배퍼레이터로 농축하고, 진공 건조를 실시함으로써, 하기 식 (5a-1) 중, 단위수 (n) 의 평균값이 8.2 인, 화합물 (5a-1) 의 74.9 g (수율 97.3 %) 을 얻었다.

[0401] $CF_3-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2-OH \cdots (5a-1)$

[0402] 화합물 (5a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;

[0403] ^1H-NMR (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름 +R-113, 기준 : TMS) δ (ppm) : 4.0 (2H), 2.8 (1H).

[0404] $^{19}F-NMR$ (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름 +R-113, 기준 : $CFC1_3$) δ (ppm) : -57.1 (3F), -84.9 (34.8F), -90.0 (34.8F), -92.1 (2F), -124.4 (2F), -127.2 (32.8F), -128.6 (2F).

[0405] 단위수 (n) 의 평균값 : 8.2.

[0406] (예 1-7)

[0407] 200 ml 의 유리제 둥근 바닥 가지형 플라스크에, 예 1-6 에서 얻은 화합물 (5a-1) 의 37 g, 아사히클린 AK-225 의 100 ml, 트리에틸아민의 1.68 g, 및 Q-1301 (제품명, 와코 준야쿠 공업사 제조) 의 약 1 mg 을 첨가하였다. 얻어진 용액을 실온에서 교반하면서, 메타크릴산클로라이드의 1.49 g 을 적하하였다. 실온에서 4 시간 교반한 후, ^1H-NMR 로 반응의 진행을 추적한 바, 화합물 (5a-1) 의 잔존이 확인되었기 때문에, 트리에틸아민의 0.5 g, 메타크릴산클로라이드의 0.5 g 을 각각 첨가하였다. 또한 실온에서 16 시간 교반한 후, ^1H-NMR 로 반응의 진행을 추적한 바, 화합물 (5a-1) 이 모두 소비되어 있었다. 물의 50 ml 를 용액에 첨가하고, 유기상을 분리하였다. 포화 탄산수소나트륨 수용액의 50 ml 를 이용하여 2 회, 포화 식염수의 50 ml 를 이용하여 1 회 세정하고, 유기상을 회수하였다. 회수한 유기상을 황산마그네슘으로 건조시킨 후, 고형분을 필터에 의해 여과하고, 이배퍼레이터로 농축함으로써, 화합물 (1-1a-1) 의 36.4 g (수율 94.9 %) 을 얻었다. 수평균 분자량 (Mn) 은 2,837 이었다.

[0408] $CF_3-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2-OC(=O)C(CH_3)=CH_2 \cdots (1-1a-1)$

[0409] 화합물 (1-1a-1) 의 NMR 스펙트럼 ;

[0410] ^1H-NMR (300.4 MHz, 용매 : 중클로로포름 +R-113, 기준 : TMS) δ (ppm) : 6.2 (1H), 5.6 (1H), 4.5 (2H), 2.0 (3H).

[0411] $^{19}F-NMR$ (282.7 MHz, 용매 : 중클로로포름 +R-113, 기준 : $CFC1_3$) δ (ppm) : -57.3 (3F), -84.9 (34.8F), -90.0 (34.8F), -92.2 (2F), -121.4 (2F), -127.4 (32.8F), -128.5 (2F).

[0412] 단위수 (n) 의 평균값 : 8.2.

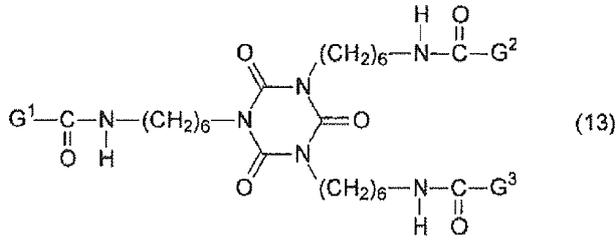
[0413] [예 2 : 화합물 (1-6a-1) 의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0414] (예 2-1)

[0415] 적하 깔때기, 콘덴서, 온도계, 교반 장치를 장착한 2 l 의 3 구 플라스크에 헥사메틸렌디이소시아네이트의 고리형 3 량체 (아사히 화학 케미칼즈사 제조, 제품명 : DURANATE THA-100) 의 1.0 g, 아사히클린 AK-225 의 2.9 g 을 넣고, 디부틸주석디라우레이트 (와코 준야쿠사 제조, 1 급 시약) 의 7.5 mg 을 첨가해, 공기 중, 실온에서 교반하면서 50 분에 걸쳐, 예 1-6 에서 얻은 화합물 (5a-1) 의 2.0 g 을 아사히클린 AK-225 의 2.9 g 에 녹인 용액을 적하하고, 실온에서 12 시간 교반하였다. 45 °C 로 가온하고, 하이드록시에틸아크릴레이트의 0.76 g 을 2 분으로 적하하고 3 시간 교반하였다. 적외 흡수 스펙트럼에 의해 이소시아네이트기의 흡수가 완전히 소실되어 있는 것을 확인할 수 있었기 때문에, 얻어진 반응 용액에 헥산의 5.0 g 을 첨가해, 상청을 분리하였다. 페노티아진의 0.4 mg 및 아세톤의 9 g 을 첨가해 5 분간 교반한 후, 이배퍼레이터로 농축해, 하기 식 (13) 의 $G^1 \sim G^3$ 중 하나가 하기 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 하기 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물 (1-6a-1) 과 ; $G^1 \sim G^3$ 중 2 개가 하기 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 하기 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 하기 식 (14) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 하기 식

(15) 로 나타내는 기인 화합물의 혼합물의 2.0 g 을 얻었다. 혼합물의 수평균 분자량 (Mn) 은 928 이고, 화합물 (1-6a-1) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 3,417 이었다.

[0416] [화학식 1]



[0417]
 [0418] $CF_3-O-(CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2O-CF_2CF_2CF_2CH_2-O- \cdots (14)$

[0419] $CH_2=CHC(=O)O-CH_2CH_2-O- \cdots (15)$

[0420] (예 2-2)

[0421] 화합물 (1-6a-1) 을 포함하는 혼합물을 사용하여 하드코트층 형성용 조성물 (2) 를 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0422] [예 3 : 화합물 (16) 의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0423] (예 3-1)

[0424] 특허문헌 2 의 실시예 1 에 기재된 방법에 따라, (CF₂O) 와 (CF₂CF₂O) 의 조합으로 이루어지는 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 양 말단에 아크릴로일옥시기를 갖는 함불소 화합물과, 하이드록시에틸메타크릴레이트를 공중합시킨 후, 2-아크릴로일옥시에틸이소시아네이트를 반응시켜 얻어지는 화합물 (16) 을 합성하였다 (수평균 분자량 (Mn) : 2,400).

[0425] (예 3-2)

[0426] 예 3-1 에서 제조한 화합물 (16) 을 사용하여 하드코트층 형성용 조성물 (3) 을 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0427] [예 4 : 화합물 (1-6a-4) 의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0428] (예 4-1)

[0429] 특허문헌 1 의 실시예 2, 3 에 기재된 방법에 따라, 식 (13) 의 G¹ ~ G³ 중 하나가 하기 식 (14-2) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물 (1-6a-4) 와 ; G¹ ~ G³ 중 2 개가 하기 식 (14-2) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물과 ; G¹ ~ G³ 이 모두 하기 식 (14-2) 로 나타내는 기인 화합물과 ; G¹ ~ G³ 이 모두 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물의 혼합물을 합성하였다. 혼합물의 수평균 분자량 (Mn) 은 1,159 이고, 화합물 (1-6a-4) 의 수평균 분자량 (Mn) 은 3,160 이었다.

[0430] $CF_3CF_2-O-(CF_2CF_2CF_2O)_n-CF_2CF_2CH_2-O- \cdots (14-2)$

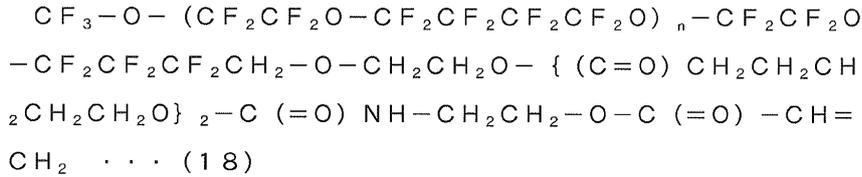
[0431] (예 4-2)

[0432] 예 4-1 에서 제조한 화합물 (1-6a-4) 를 포함하는 혼합물을 사용하여 하드코트층 형성용 조성물 (4) 를 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0433] [예 5 : 화합물 (18) 의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0434] (예 5-1)

[0435] 예 1-6 에서 얻은 화합물 (5a-1) 을 이용하여, 일본 특허공보 제4923572호의 단락 [0140] 에 기재된 방법에 따라, 하기 식 (18) 로 나타내는 화합물 (화합물 (18)) 을 합성하였다 (수평균 분자량 (Mn) : 3,826).



단위수 (n) 의 평균값 : 5. 2.

[0436]

[0437]

(예 5-2)

[0438]

예 5-1 에서 제조한 화합물 (18) 을 사용하여 하드코트층 형성용 조성물 (5) 를 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0439]

[예 6 : 화합물 (1-6a-2) 를 포함하는 혼합물의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0440]

(예 6-1)

[0441]

화합물 (5a-1) 대신에 단위수 (n) 의 평균값이 6 인 화합물 (5a-2) 를 사용한 것 이외에는, 예 2-1 과 동일하게 해 식 (13) 의 $G^1 \sim G^3$ 중 하나가 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물 (1-6a-2) 와 ; $G^1 \sim G^3$ 중 2 개가 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 식 (14) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물의 혼합물을 얻었다. 혼합물의 수평균 분자량 (Mn) 은 842 이고, 화합물 (1-6a-2) 의 수평균 분자량은 2,740 이었다.

[0442]

(예 6-2)

[0443]

예 6-1 에서 제조한 화합물 (1-6a-2) 를 포함하는 혼합물을 사용하여 하드코트층 형성용 조성물 (6) 을 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0444]

[예 7 : 화합물 (1-6a-3) 을 포함하는 혼합물의 제조 및 하드코트층의 형성]

[0445]

(예 7-1)

[0446]

화합물 (5a-1) 대신에 단위수 (n) 의 평균값이 15 인 화합물 (5a-3) 을 사용한 것 이외에는, 예 2-1 과 동일하게 해 식 (13) 의 $G^1 \sim G^3$ 중 하나가 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물 (1-6a-3) 과 ; $G^1 \sim G^3$ 중 2 개가 식 (14) 로 나타내는 기이고, 나머지가 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 식 (14) 로 나타내는 기인 화합물과 ; $G^1 \sim G^3$ 이 모두 식 (15) 로 나타내는 기인 화합물의 혼합물을 얻었다. 혼합물의 수평균 분자량 (Mn) 은 1,254 이고, 화합물 (1-6a-3) 의 수평균 분자량은 5,710 이었다.

[0447]

(예 7-2)

[0448]

예 7-1 에서 제조한 화합물 (1-6a-3) 을 포함하는 혼합물의 1 mg 을 사용한 것 이외에는, 상기 하드코트층 형성용 조성물과 동일한 조성의 하드코트층 형성용 조성물 (7) 을 얻어, 하드코트층을 형성하였다. 평가 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

| 예 | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------------|----------------------|--------------------|----------|--------------------|----------|--------------------|--------------------|
| 함불스에테르 화합물, 혼합물 | | (1-6a-1)을 포함하는 혼합물 | 화합물 (16) | (1-6a-4)을 포함하는 혼합물 | 화합물 (18) | (1-6a-2)을 포함하는 혼합물 | (1-6a-3)을 포함하는 혼합물 |
| 수평균 분자량 | | 928 | 2,400 | 1,159 | 3,826 | 842 | 1,254 |
| 하드코트층 형성 조성물 | | 조성물 (2) | 조성물 (3) | 조성물 (4) | 조성물 (5) | 조성물 (6) | 조성물 (7) |
| 고형분 (100%) 중의 비율 (%) | (1-6a-1)을 포함하는 혼합물 | 1 | - | - | - | - | - |
| | 함불스 에테르 화합물, 혼합물 | - | 1 | - | - | - | - |
| | (1-6a-4)을 포함하는 혼합물 | - | - | 1 | - | - | - |
| | 화합물 (18) | - | - | - | 1 | - | - |
| | (1-6a-2)을 포함하는 혼합물 | - | - | - | - | 1 | - |
| | (1-6a-3)을 포함하는 혼합물 | - | - | - | - | - | 1 |
| | 광중합성 화합물 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 |
| | 광중합 개시제 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 | 46.5 |
| | 조성물 (100%) 중의 비율 (%) | 5.9 | 5.9 | 5.9 | 5.9 | 5.9 | 5.9 |
| | 물 접촉각 [도] | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 |
| 평가 | 유기용매 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 | 18 |
| | 비율 (%) | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 | 28 |
| | 물 접촉각 [도] | 104.8 | 101 | 102.5 | 103.2 | 104 | 106.4 |
| | 노르말헥사데칸 접촉각 [도] | 63.5 | 54.3 | 71 | 65.8 | 63.1 | 67.8 |
| | 하드코트층 외관 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 유성잉크 뿔김성 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 지문 오염 제거성 | ○ | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | 인필 정도 | 3H | 2H | 3H | 3H | 3H | 3H |
| | 내마모성 | 95.6 | 89.8 | 76.9 | 97.3 | 99.9 | 92.2 |
| | 노르말헥사데칸 접촉각 [도] | 57.9 | 45.8 | 44.3 | 55 | 59.7 | 55.6 |

[0449]

[0450] 본 화합물을 이용하여 형성된 예 2, 5 ~ 7 의 하드코트층은, 방오성 (유성 잉크 뿔김성, 지문 오염 제거성), 외관, 내마모성이 양호하였다.

[0451] 종래의 함불스에테르 화합물을 이용하여 형성된 예 3 의 하드코트층은, 물 접촉각, 노르말헥사데칸 접촉각, 유성 잉크 뿔김성이 불충분하였다. 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 탄소수 3 이상의 퍼플루오로알킬렌기 ($[\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}]$ 등) 를 갖지 않고, 또 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬의 어느 쪽의 말단에도 퍼플루오로알킬기를 갖지 않기 때문이라고 추찰된다.

[0452] 예 4 의 하드코트층은, 내마모성 시험 후의 물 접촉각과 노르말헥사데칸 접촉각 모두 불충분하였다. 이것은, 폴리(옥시퍼플루오로알킬렌) 사슬이 단일의 옥시퍼플루오로알킬렌기밖에 갖지 않기 때문이라고 추찰된다.

[0453] 산업상 이용가능성

- [0454] 본 발명의 함불소에테르 화합물은, 대상물 (하드코트층 등) 에 대한 우수한 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 의 부여에 바람직하게 사용할 수 있다. 또, 수지 재료에 혼합하여 성형품에 방오성 (유성 잉크 튕김성, 지문 오염 제거성) 을 부여하는 용도, 금형 등의 이형제, 베어링 등의 기름 누출 방지, 전자 부품 등을 가공할 때의 프로세스 용액의 부착 방지, 가공품의 방습 등에 사용할 수 있다.
- [0455] 또한, 2013년 3월 5일에 출원된 일본 특허 출원 2013-043215호 및 동일한 날에 출원된 일본 특허 출원 2013-043216호 명세서, 특허청구범위 및 요약서의 전체 내용을 여기에 인용하고, 본 발명의 명세서의 개시로서 받아들이는 것이다.