

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6752296号  
(P6752296)

(45) 発行日 令和2年9月9日 (2020.9.9)

(24) 登録日 令和2年8月20日 (2020.8.20)

(51) Int. Cl. F I  
**C O 8 F 283/06 (2006.01)** C O 8 F 283/06  
**C O 8 F 290/14 (2006.01)** C O 8 F 290/14  
**C O 9 D 151/08 (2006.01)** C O 9 D 151/08

請求項の数 14 (全 37 頁)

(21) 出願番号	特願2018-558956 (P2018-558956)	(73) 特許権者	000002886
(86) (22) 出願日	平成29年12月5日 (2017.12.5)		D I C株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2017/043595		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(87) 国際公開番号	W02018/123463	(74) 代理人	100177471
(87) 国際公開日	平成30年7月5日 (2018.7.5)		弁理士 小川 眞治
審査請求日	平成30年11月22日 (2018.11.22)	(74) 代理人	100163290
審判番号	不服2019-11554 (P2019-11554/J1)		弁理士 岩本 明洋
審判請求日	令和1年9月3日 (2019.9.3)	(74) 代理人	100149445
(31) 優先権主張番号	特願2016-251157 (P2016-251157)		弁理士 大野 孝幸
(32) 優先日	平成28年12月26日 (2016.12.26)	(74) 代理人	100124143
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国 (JP)		弁理士 齋藤 嘉久
早期審査対象出願		(72) 発明者	笹本 慎
			日本国千葉県市原市八幡海岸通12番地
			D I C株式会社 千葉工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂、界面活性剤、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及び硬化塗膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

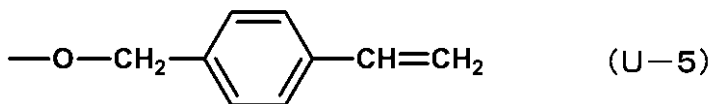
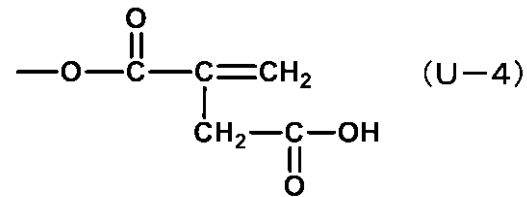
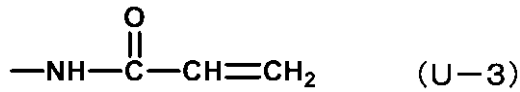
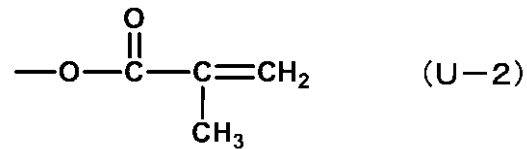
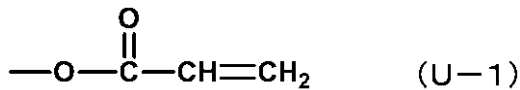
ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 (a 1) の側鎖にポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) と、ラジカル重合性不飽和基 (a 3) と、酸基の中和塩構造 (a 4) とを有する、又は複数のラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 (a 1) がポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) を介して結節されており、かつ、前記重合体構造 (a 1) の側鎖にラジカル重合性不飽和基 (a 3) と酸基の中和塩構造 (a 4) とを有し、

前記ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 (a 1) のラジカル重合性不飽和単量体が、(メタ) アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体、又はマレイミド系単量体であり、

前記ラジカル重合性不飽和基 (a 3) が、下記構造式 (U - 1) ~ (U - 5) で示されるいずれかであり、

前記酸基の中和塩構造 (a 4) が、カルボキシル基のアミン塩構造であることを特徴とする含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【化 1】



10

## 【請求項 2】

前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）1 本に含まれるフッ素原子の合計が 1 8 ～ 2 0 0 個の範囲である請求項 1 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【請求項 3】

前記カルボキシル基のアミン塩構造がカルボキシル基と 3 級アミンとの塩構造である請求項 1 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

20

## 【請求項 4】

前記 3 級アミンが N，N - ジメチルエタノールアミンである請求項 3 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【請求項 5】

ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（a 1）、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）及びラジカル重合性不飽和基（a 3）を有する、酸価が 1 0 ～ 6 0 0 m g K O H / g の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂と、アミン化合物との反応物であり、該アミン化合物の使用量が該含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有する酸に対して 0 . 5 ～ 1 . 0 当量である請求項 1 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

30

## 【請求項 6】

前記重合体構造（a 1）とポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）とが、スチリル基由来の構造を介して連結している請求項 1 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【請求項 7】

前記重合体構造（a 1）の側鎖にさらにオキシアルキレン鎖を有する請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【請求項 8】

前記オキシアルキレン鎖がオキシエチレン鎖を含むものである請求項 7 に記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

40

## 【請求項 9】

前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）が、パーフルオロメチレンエーテル鎖とパーフルオロエチレンエーテル鎖とを含むものである請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂。

## 【請求項 10】

ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（a 1）の側鎖にポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）と、ラジカル重合性不飽和基（a 3）と、酸基の中和塩構造（a 4）とを有する、又は複数のラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（a 1）がポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）を介して結節されており、かつ、前記重

50

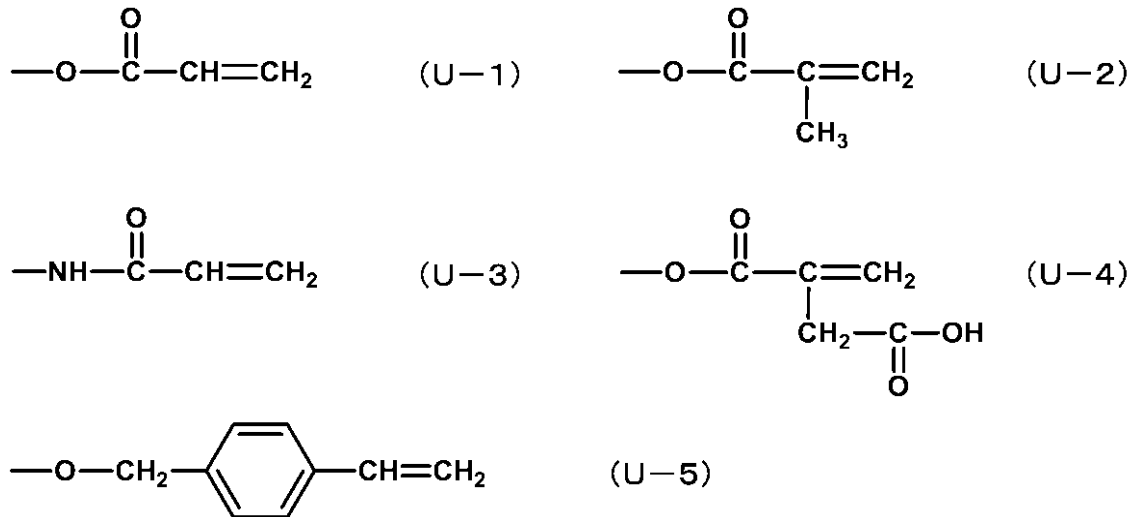
合体構造 ( a 1 ) の側鎖にラジカル重合性不飽和基 ( a 3 ) と酸基の中和塩構造 ( a 4 ) とを有し、

前記ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 ( a 1 ) のラジカル重合性不飽和単量体が、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体、又はマレイミド系単量体であり、

前記ラジカル重合性不飽和基 ( a 3 ) が、下記構造式 ( U - 1 ) ~ ( U - 5 ) で示されるいずれかであり、

前記酸基の中和塩構造 ( a 4 ) が、カルボキシル基のアミン塩構造であることを特徴とする界面活性剤。

【化 2】



【請求項 1 1】

前記ポリ ( パーフルオロアルキレンエーテル ) 鎖 ( a 2 ) 1 本に含まれるフッ素原子の合計が 1 8 ~ 2 0 0 個の範囲である請求項 1 0 に記載の界面活性剤。

【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項記載の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 ( A ) と、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 ( A ) 以外の活性エネルギー線硬化型親水性樹脂 ( B ) と、水とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 1 3】

前記含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 ( A ) の含有量が、組成物の不揮発分 1 0 0 質量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 1 0 質量部である請求項 1 2 記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物。

【請求項 1 4】

請求項 1 2 又は 1 3 に記載の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化塗膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、界面活性剤として水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に好適に用いることができ、得られる硬化塗膜のレベリング性、防汚性の向上に寄与できる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂と、これを含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びこの組成物を硬化して得られる硬化塗膜に関する。

【背景技術】

【0002】

界面活性剤、中でもフッ素系界面活性剤は、硬化塗膜 ( 硬化物 ) に良好なレベリング性、防汚性を付与できることから各種のコーティング剤に配合されている。このようなコーティング剤としては、例えば、アクリルアクリレート等の重合性不飽和二重結合を有するポリマーや、非重合性アクリル樹脂等の不飽和二重結合を有さないポリマーと、重合性単

10

20

30

40

50

量体と、希釈剤として有機溶剤とを含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物（有機溶剤型の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物）が挙げられる。この有機溶剤型の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に用いる界面活性剤としては、例えば、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造とポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とラジカル重合性不飽和基を有するものが開示されている（例えば、特許文献1参照。）。

【0003】

前記有機溶剤型の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、例えば、スプレー塗装用塗料として用いる場合、有機溶剤を該組成物の質量を基準として50～90質量%と多量に組成物中に含有させる必要がある。そのため、該組成物を用いてプラスチック等の基材表面に硬化塗膜を形成させる際に該組成物中の有機溶剤が揮発し作業環境を悪化させる。

10

【0004】

加えて、有機溶剤による地球規模での環境汚染も問題化してきており、世界的に有機溶剤の使用の規制が更に強化されつつある。このような状況下、有機溶剤を含まない水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物が開発され、特に欧州、米国、中国においてはこの水性の組成物が主流になりつつある。しかしながら、従来の界面活性剤は水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物への溶解性又は分散性が良好ではなく、例えば、前記特許文献1で開示された界面活性剤を水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物に添加しても、当該界面活性剤は該組成物中で良好に溶解又は分散できず、その結果として界面活性剤としての役割を発現できない。

【先行技術文献】

20

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】国際公開第2011/122391号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明が解決しようとする課題は、水性の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に界面活性剤として好適に用いることができ、得られる硬化塗膜のレベリング性、防汚性の向上に寄与できる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂からなる界面活性剤、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を含む活性エネルギー線硬化型樹脂組成物及びこの組成物を硬化して得られる硬化塗膜を提供することにある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、鋭意研究した結果、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖と重合性不飽和基と酸基の中和塩構造とを有する樹脂は、水性の活性エネルギー線硬化型組成物に添加することにより硬化塗膜にレベリング性、防汚性を付与でき、水性の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に用いる界面活性剤として使用できること等を見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

即ち、本発明は、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（a1）と、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）と、ラジカル重合性不飽和基（a3）と、酸基の中和塩構造（a4）とを有することを特徴とする含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を提供するものである。

40

【0009】

また、本発明は、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（a1）と、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）と、ラジカル重合性不飽和基（a3）と、酸基の中和塩構造（a4）とを有することを特徴とする界面活性剤を提供するものである。

【0010】

更に、本発明は、前記本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（A）と、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（A）以外の活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（B）と

50

、水とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

更に、本発明は、前記活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の硬化塗膜を提供するものである。

【発明の効果】

【 0 0 1 2 】

本発明によれば、界面活性剤として水性の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に好適に用いることができる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を提供することができる。本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を含有する活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、媒体が水を主とするものであってもレベリング性、防汚性に優れた硬化塗膜が得られ、種々の用途に用いるコーティング材として用いることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂は、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 (a 1) と、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) と、ラジカル重合性不飽和基 (a 3) と、酸基の中和塩構造 (a 4) とを有することを特徴とする。

【 0 0 1 4 】

このような含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂としては、例えば、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造 (a 1) の側鎖にポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) と、ラジカル重合性不飽和基 (a 3) と、酸基の中和塩構造 (a 4) とを有する樹脂〔以下、これを含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 (A 1) と略記することがある。〕や、複数の重合体構造 (a 1) がポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) を介して結節されており、かつ、前記重合体構造 (a 1) の側鎖にラジカル重合性不飽和基 (a 3) と酸基の中和塩構造 (a 4) とを有する樹脂〔以下、これを含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 (A 2) と略記することがある。〕等が挙げられる。

【 0 0 1 5 】

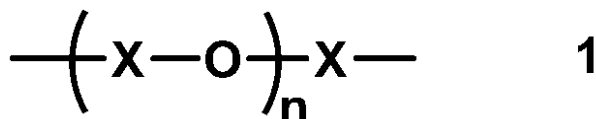
本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有する重合体構造 (a 1) はラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造である。このラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル系単量体、芳香族ビニル系単量体、ビニルエステル系単量体、マレイミド系単量体等が挙げられる。

【 0 0 1 6 】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有するポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) としては、例えば、炭素原子数 1 ~ 3 の 2 価フッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有するものが挙げられる。炭素原子数 1 ~ 3 の 2 価フッ化炭素基は、一種類であっても良いし複数種の混合であっても良く、具体的には、下記構造式 1 で表されるものが挙げられる。

【 0 0 1 7 】

【化 1】



(上記構造式 1 中、X は下記構造式 a ~ d であり、構造式 1 中の全ての X が同一構造のものであってもよいし、また、複数の構造がランダムに又はブロック状に存在していてもよい。また、n は繰り返し単位を表す 1 以上の数である。)

【 0 0 1 8 】

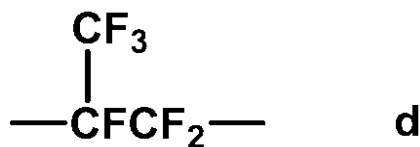
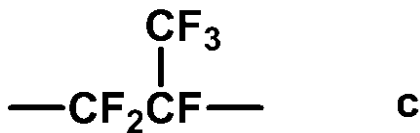
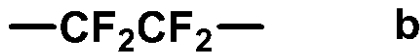
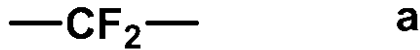
10

20

30

40

【化 2】



【0019】

これらのなかでも特に硬化塗膜表面の汚れの拭き取り性が良好となって防汚性に優れた硬化塗膜が得られることから、前記構造式 a で表されるパーフルオロメチレン構造を有するパーフルオロメチレンエーテル鎖と、前記構造 b で表されるパーフルオロエチレン構造を有するパーフルオロエチレンエーテル鎖とが共存するものが好ましい。ここで、前記構造式 a で表されるパーフルオロメチレン構造と、前記構造 b で表されるパーフルオロエチレン構造との存在比率は、モル比率（構造 a / 構造 b）が 1 / 10 ~ 10 / 1 となる割合であることが防汚性に優れた硬化塗膜が得られることから好ましい。また、前記構造式 1 中の n の値は 3 ~ 100 の範囲が好ましく、6 ~ 70 がより好ましく、12 ~ 50 の範囲が更に好ましい。

【0020】

また、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）は、防汚性に優れた硬化塗膜が得られることから、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）1 本に含まれるフッ素原子の合計が 18 ~ 200 個の範囲であることが好ましく、25 ~ 150 個の範囲であることが特に好ましい。

【0021】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂のフッ素原子の含有率としては、後述する活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（B）との相溶性に優れ、且つ、防汚性に優れた硬化塗膜が得られることから 3 ~ 40 質量% が好ましく、5 ~ 30 質量% がより好ましい。

【0022】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂は、前記重合体構造（a1）とポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）とが、スチリル基由来の構造を介して連結しているものが、耐水性に優れた硬化塗膜が得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂となることから好ましい。

【0023】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有するラジカル重合性不飽和基（a3）としては、例えば、下記構造式（U-1）~（U-5）で示されるもの等が挙げられる。

【0024】

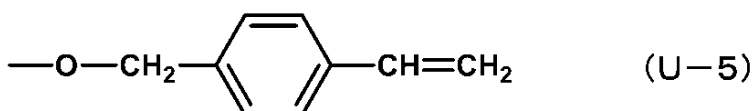
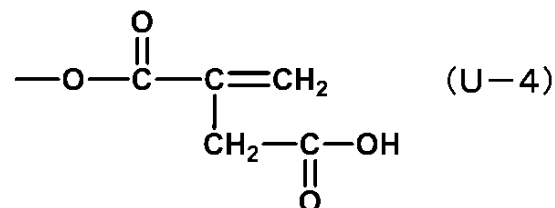
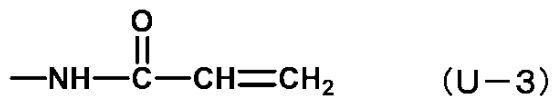
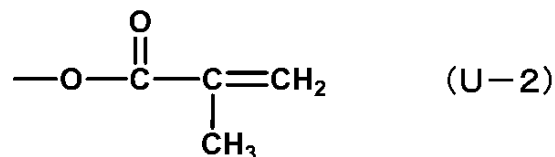
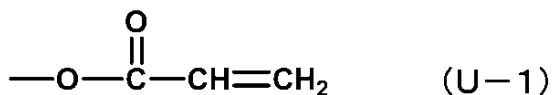
10

20

30

40

## 【化 3】



## 【0025】

ラジカル重合性不飽和基 (a 3) の中でも硬化性に優れる硬化塗膜が得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が得られることから前記 (U-1) で表されるラジカル重合性不飽和基が好ましい。

## 【0026】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂のラジカル重合性不飽和基 (a 3) の含有量としては、硬化塗膜にポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖を強固に固定でき、その結果、より防汚性に優れる硬化塗膜が得られることから 0.5 ~ 3.5 mmol / g が好ましく、1.0 ~ 3.0 mmol / g がより好ましい。

## 【0027】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有する酸基の中和塩構造 (a 4) の酸基としては、例えば、スルホン酸基、カルボキシル基、リン酸基等が挙げられる。

## 【0028】

前記酸基の中和塩構造としては、例えば、前記酸基のアミン塩構造、前記酸基の無機塩構造等が挙げられる。

## 【0029】

前記酸基のアミン塩構造としては、例えば、前記酸基のアンモニウム塩構造、前記酸基の 1 級アミン塩構造、前記酸基の 2 級アミン塩構造、前記酸基の 3 級アミン塩構造等が挙げられる。

## 【0030】

前記 1 級アミン塩構造としては、例えば、エチルアミン塩構造、n - プロピルアミン塩構造、sec - プロピルアミン塩構造、n - ブチルアミン塩構造、sec - ブチルアミン塩構造、i - ブチルアミン塩構造、tert - ブチルアミン塩構造、ペンチルアミン塩構造、ヘキシルアミン塩構造、ヘプチルアミン塩構造、オクチルアミン塩構造、デシルアミン塩構造、ラウリルアミン塩構造、ミスチリルアミン塩構造、1, 2 - ジメチルヘキシルアミン塩構造、3 - ペンチルアミン塩構造、2 - エチルヘキシルアミン塩構造、アリルアミン塩構造、アミノエタノール塩構造、1 - アミノプロパノール塩構造、2 - アミノプロパノール塩構造、アミノブタノール塩構造、アミノペンタノール塩構造、アミノヘキサノール塩構造、3 - エトキシプロピルアミン塩構造、3 - プロポキシプロピルアミン塩構造、3 - イソプロポキシプロピルアミン塩構造、3 - ブトキシプロピルアミン塩構造、3 - イソブトキシプロピルアミン塩構造、3 - (2 - エチルヘキシロキシ) プロピルアミン塩構造、アミノシクロペンタン塩構造、アミノシクロヘキサン塩構造、アミノノルボルネン塩構造、アミノメチルシクロヘキサン塩構造、アミノベンゼン塩構造、ベンジルアミン塩構造、フェネチルアミン塩構造、フェニルエチルアミン塩構造、ナフチルアミン塩構

10

20

30

40

50

造、フルフリルアミン塩構造等の1級モノアミン塩構造；

【0031】

エチレンジアミン塩構造、1, 2 - ジアミノプロパン塩構造、1, 3 - ジアミノプロパン塩構造、1, 2 - ジアミノブタン塩構造、1, 3 - ジアミノブタン塩構造、1, 4 - ジアミノブタン塩構造、1, 5 - ジアミノペンタン塩構造、1, 6 - ジアミノヘキサン塩構造、1, 7 - ジアミノヘプタン塩構造、1, 8 - ジアミノオクタン塩構造、ジメチルアミノプロピルアミン塩構造、ジエチルアミノプロピルアミン塩構造、ビス - (3 - アミノプロピル) エーテル塩構造、1, 2 - ビス - (3 - アミノプロポキシ) エタン塩構造、1, 3 - ビス - (3 - アミノプロポキシ) - 2, 2' - ジメチルプロパン塩構造、アミノエチルエタノールアミン塩構造、1, 2 - ビスアミノシクロヘキサン塩構造、1, 3 - ビスアミノシクロヘキサン塩構造、1, 4 - ビスアミノシクロヘキサン塩構造、1, 3 - ビスアミノメチルシクロヘキサン塩構造、1, 4 - ビスアミノメチルシクロヘキサン塩構造、1, 3 - ビスアミノエチルシクロヘキサン塩構造、1, 4 - ビスアミノエチルシクロヘキサン塩構造、1, 3 - ビスアミノプロピルシクロヘキサン塩構造、1, 4 - ビスアミノプロピルシクロヘキサン塩構造、水添4, 4' - ジアミノジフェニルメタン塩構造、2 - アミノピペリジン塩構造、4 - アミノピペリジン、2 - アミノメチルピペリジン塩構造、4 - アミノメチルピペリジン塩構造、2 - アミノエチルピペリジン塩構造、4 - アミノエチルピペリジン塩構造、N - アミノエチルピペリジン塩構造、N - アミノプロピルピペリジン塩構造、N - アミノエチルモルホリン塩構造、N - アミノプロピルモルホリン塩構造、イソホロンジアミン塩構造、メントンジアミン塩構造、1, 4 - ビスアミノプロピルピペラジン塩構造、o - フェニレンジアミン塩構造、m - フェニレンジアミン塩構造、p - フェニレンジアミン塩構造、2, 4 - トリレンジアミン塩構造、2, 6 - トリレンジアミン塩構造、2, 4 - トルエンジアミン塩構造、m - アミノベンジルアミン塩構造、4 - クロロ - o - フェニレンジアミン塩構造、テトラクロロ - p - キシリレンジアミン塩構造、4 - メトキシ - 6 - メチル - m - フェニレンジアミン塩構造、m - キシリレンジアミン塩構造、p - キシリレンジアミン塩構造、1, 5 - ナフタレンジアミン塩構造、2, 6 - ナフタレンジアミン塩構造、ベンジジン塩構造、4, 4' - ビス(o - トルイジン)塩構造、ジアニシジン塩構造、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン塩構造、2, 2 - (4, 4' - ジアミノジフェニル)プロパン塩構造、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル塩構造、4, 4' - チオジアニリン塩構造、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン塩構造、4, 4' - ジアミノジトリルスルホン塩構造、メチレンビス(o - クロロアニリン)塩構造、3, 9 - ビス(3 - アミノプロピル)2, 4, 8, 10 - テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン塩構造、ジエチレントリアミン塩構造、イミノビスプロピルアミン塩構造、メチルイミノビスプロピルアミン塩構造、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン塩構造、トリエチレントトラミン塩構造、テトラエチレンペンタミン塩構造、ペンタエチレンヘキサミン塩構造、N - アミノエチルピペラジン塩構造、N - アミノプロピルピペラジン塩構造、1, 4 - ビス(アミノエチルピペラジン)塩構造、1, 4 - ビス(アミノプロピルピペラジン)塩構造、2, 6 - ジアミノピリジン塩構造、ビス(3, 4 - ジアミノフェニル)スルホン塩構造等の1級ポリアミン塩構造等が挙げられる。

【0032】

前記2級アミン塩構造としては、例えば、ジエチルアミン塩構造、ジプロピルアミン塩構造、ジ - n - プチルアミン塩構造、ジ - s e c - プチルアミン塩構造、ジイソプチルアミン塩構造、ジ - n - ペンチルアミン塩構造、ジ - 3 - ペンチルアミン塩構造、ジヘキシルアミン塩構造、ジオクチルアミン塩構造、ジ(2 - エチルヘキシル)アミン塩構造、メチルヘキシルアミン塩構造、ジアリルアミン塩構造、ピロリジン塩構造、ピペリジン塩構造、2, 4 - ルペチジン塩構造、2, 6 - ルペチジン塩構造、3, 5 - ルペチジン塩構造、ジフェニルアミン塩構造、N - メチルアニリン塩構造、N - エチルアニリン塩構造、ジベンジルアミン塩構造、メチルベンジルアミン塩構造、ジナフチルアミン塩構造、ピロール塩構造、インドリン塩構造、インドール塩構造、モルホリン塩構造等の2級モノアミン塩構造；



## 【 0 0 3 3 】

N, N' - ジメチルエチレンジアミン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノプロパン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 4 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 5 - ジアミノペンタン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン塩構造、N, N' - ジメチル - 1, 7 - ジアミノヘプタン塩構造、N, N' - ジエチルエチレンジアミン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノプロパン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノプロパン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 4 - ジアミノブタン塩構造、N, N' - ジエチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン塩構造、ピペラジン塩構造、2 - メチルピペラジン塩構造、2, 5 - ジメチルピペラジン塩構造、2, 6 - ジメチルピペラジン塩構造、ホモピペラジン塩構造、1, 1 - ジ - ( 4 - ピペリジル ) メタン塩構造、1, 2 - ジ - ( 4 - ピペリジル ) エタン塩構造、1, 3 - ジ - ( 4 - ピペリジル ) プロパン塩構造、1, 4 - ジ - ( 4 - ピペリジル ) ブタン塩構造等の 2 級ポリアミン塩構造等が挙げられる。

10

## 【 0 0 3 4 】

前記 3 級アミン塩構造としては、例えば、トリメチルアミン塩構造、トリエチルアミン塩構造、トリ - n - プロピルアミン塩構造、トリ - i s o - プロピルアミン塩構造、トリ - 1, 2 - ジメチルプロピルアミン塩構造、トリ - 3 - メトキシプロピルアミン塩構造、トリ - n - ブチルアミン塩構造、トリ - i s o - ブチルアミン塩構造、トリ - s e c - ブチルアミン塩構造、トリ - ペンチルアミン塩構造、トリ - 3 - ペンチルアミン塩構造、トリ - n - ヘキシルアミン塩構造、トリ - n - オクチルアミン塩構造、トリ - 2 - エチルヘキシルアミン塩構造、トリ - ドデシルアミン塩構造、トリ - ラウリルアミン塩構造、ジシクロヘキシルエチルアミン塩構造、シクロヘキシルジエチルアミン塩構造、トリ - シクロヘキシルアミン塩構造、N, N - ジメチルヘキシルアミン塩構造、N - メチルジヘキシルアミン塩構造、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン塩構造、N - メチルジシクロヘキシルアミン塩構造、N, N - ジエチルエタノールアミン塩構造、N, N - ジメチルエタノールアミン塩構造、N - エチルジエタノールアミン塩構造、トリエタノールアミン塩構造、トリベンジルアミン塩構造、N, N - ジメチルベンジルアミン塩構造、ジエチルベンジルアミン塩構造、トリフェニルアミン塩構造、N, N - ジメチルアミノ - p - クレゾール塩構造、N, N - ジメチルアミノメチルフェノール塩構造、2 - ( N, N - ジメチルアミノメチル ) フェノール塩構造、N, N - ジメチルアニリン塩構造、N, N - ジエチルアニリン塩構造、ピリジン塩構造、キノリン塩構造、N - メチルモルホリン塩構造、N - メチルピペリジン塩構造、2 - ( 2 - ジメチルアミノエトキシ ) - 4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサボルナン塩構造、2 - 、 3 - 、 4 - ピコリン塩構造等の 3 級モノアミン塩構造；

20

30

## 【 0 0 3 5 】

テトラメチルエチレンジアミン塩構造、ピラジン塩構造、N, N' - ジメチルピペラジン塩構造、N, N' - ビス ( ( 2 - ヒドロキシ ) プロピル ) ピペラジン塩構造、ヘキサメチレンテトラミン塩構造、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ブタンアミン塩構造、2 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロパン塩構造、ジエチルアミノエタノール塩構造、N, N, N - トリス ( 3 - ジメチルアミノプロピル ) アミン塩構造、2, 4, 6 - トリス ( N, N - ジメチルアミノメチル ) フェノール塩構造、ヘプタメチルイソビグアニド塩構造等の 3 級ポリアミン塩構造等が挙げられる。

40

## 【 0 0 3 6 】

前記酸基の無機塩構造としては、例えば、水酸化ナトリウム ( N a O H ) 塩構造、水酸化カリウム ( K O H ) 塩構造が挙げられる。

## 【 0 0 3 7 】

酸基の中和塩構造 ( a 4 ) の中でも、後述する本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物で用いる活性エネルギー線硬化型親水性樹脂 ( B ) との相溶性に優れる含フッ素活性

50

エネルギー線硬化型樹脂が得られることから酸基のアミン塩構造が好ましい。酸基のアミン塩構造の中でも、カルボキシル基のアミン塩構造が好ましく、カルボキシル基と３級アミンとの塩構造がより好ましい。カルボキシル基と３級アミンとの塩構造を形成する３級アミンの中でも、 $N,N$ -ジメチルエタノールアミンが好ましく、従ってカルボキシル基と $N,N$ -ジメチルエタノールアミンとの塩構造が更に好ましい。

【００３８】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂の中でも、本発明の水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中における溶解性又は分散性が良好で、レベリング性に優れる硬化塗膜が得られることから、側鎖にオキシアルキレン鎖を有するものが好ましい。

【００３９】

前記オキシアルキレン基としては、例えば、オキシエチレン鎖、オキシプロピレン鎖、オキシブチレン鎖等が挙げられる。オキシアルキレン鎖の中でも本発明の水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中への溶解性又は分散性が良好な含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が得られることからオキシエチレン鎖が好ましい。

【００４０】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂がオキシアルキレン鎖を含有する場合、その含有量は含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂１００質量部１０～７０質量部が好ましく、２０～６０質量部がより好ましい。

【００４１】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂の一例である前記含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（Ａ１）や含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（Ａ２）を製造する方法としては、例えば、後述する単量体（ $x-1$ ）～（ $x-6$ ）及び塩基化合物（ $x-7$ ）を用いる方法を挙げることができる。具体的には、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（Ａ１）は、例えば、以下の方法で製造することができる。

【００４２】

方法（Ａ１－１）

・ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ $a2$ ）と一つのラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-1$ ）と酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-3$ ）とを共重合させてラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（ $a1$ ）とこの側鎖にポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ $a2$ ）と酸基とを有する共重合体（ $P1-1$ ）を得る。

得られた共重合体（ $P1-1$ ）が有する酸基の一部と、酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-4$ ）とを反応させて重合体構造（ $a1$ ）とこれの側鎖にポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ $a2$ ）と、ラジカル重合性不飽和基（ $a3$ ）と、酸基とを有する共重合体（ $P2-1$ ）（含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂）を得る。

その後、この共重合体（ $P2-1$ ）に残存する酸基と塩基化合物（ $x-7$ ）とを反応させて含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（Ａ１）を得る。

【００４３】

方法（Ａ１－２）

・ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ $a2$ ）と一つのラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-1$ ）と、酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-3$ ）と、水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-5$ ）と、を共重合させてラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造（ $a1$ ）とこの側鎖にポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（ $a2$ ）と、酸基と、水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基とを有する共重合体（ $P1-2$ ）を得る。

得られた共重合体（ $P1-2$ ）が有する水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基と、これらの基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ $x-6$ ）とを反応させて、重合体構造（ $a1$ ）とこれの側鎖にポリ（パーフルオロアルキレンエー

10

20

30

40

50

ル)鎖(a2)と、ラジカル重合性不飽和基(a3)と、酸基とを有する共重合体(P2-2)(含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂)を得る。

その後、この共重合体(P2-2)が有する酸基と塩基化合物(x-7)とを反応させて含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A1)を得る。

#### 【0044】

含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A2)は、例えば、以下の方法で製造することができる。

#### 【0045】

方法(A2-1)

・ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体(x-2)と、酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-3)とを共重合させて、複数の重合体構造(a1)がポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)を介して結節されており、重合体構造(a1)の側鎖に酸基を有する共重合体(P1-3)を得る。

10

得られた共重合体(P1-3)が有する酸基の一部と、酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-4)とを反応させて、複数の重合体構造(a1)がポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)を介して結節されており、重合体構造(a1)の側鎖にラジカル重合性不飽和基(a3)と酸基とを有する共重合体(P2-3)(含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂)を得る。

その後、この共重合体(P2-3)に残存する酸基と塩基化合物(x-7)とを反応させて含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A2)を得る。

20

#### 【0046】

方法(A2-2)

・ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体(x-2)と、酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-3)と、水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-5)と、を共重合させて複数の重合体構造(a1)がポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)を介して結節されており、重合体構造(a1)の側鎖に酸基と、水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基とを有する共重合体(P1-4)を得る。

30

得られた共重合体(P1-4)が有する水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基と、これらの基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-6)とを反応させて、複数の重合体構造(a1)がポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)を介して結節されており、重合体構造(a1)の側鎖に酸基と、ラジカル重合性不飽和基(a3)とを有する共重合体(P2-4)(含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂)を得る。

その後、この共重合体(P2-4)が有する酸基と塩基化合物(x-7)とを反応させて含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A2)を得る。

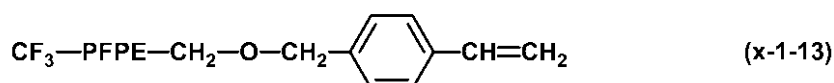
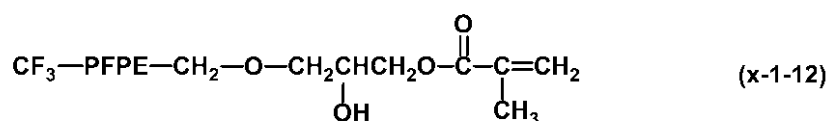
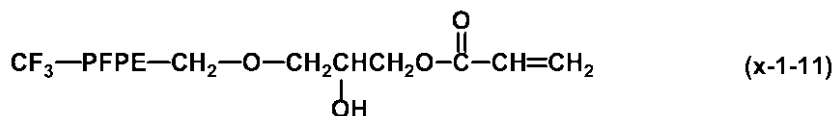
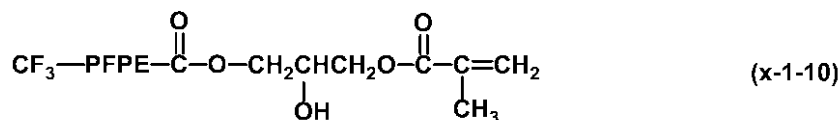
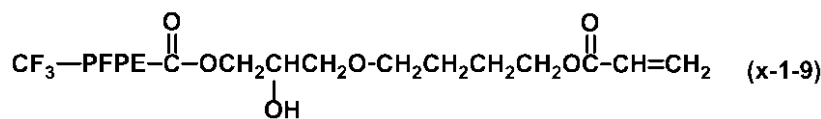
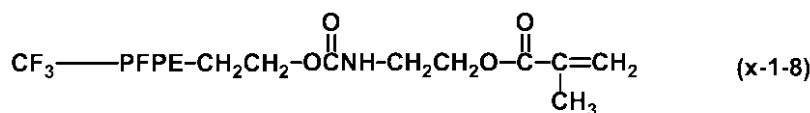
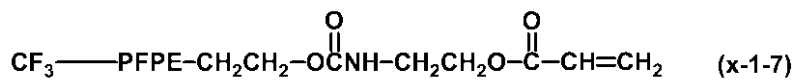
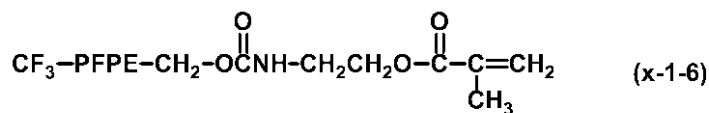
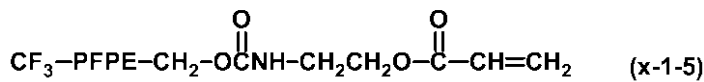
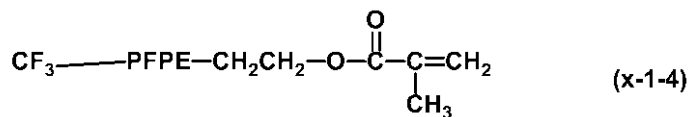
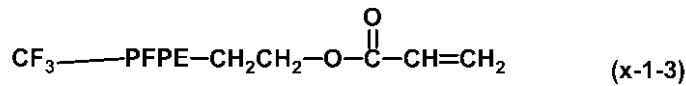
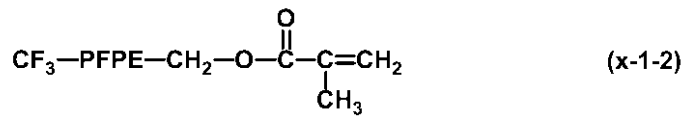
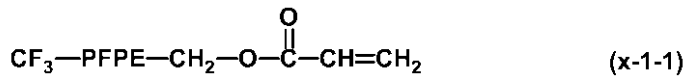
#### 【0047】

前記ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)と一つのラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体(x-1)としては、例えば、下記構造式(x-1-1)~(x-1-13)

40

#### 【0048】

## 【化4】



## 【0049】

で表されるもの等が挙げられる。ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a2）と

10

20

30

40

50

一つのラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 1) は単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。尚、本発明において、「- P F P E -」は、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) を表す。

【0050】

前記ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖 (a 2) と一つのラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 1) を製造するには、例えば、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端に水酸基を 1 つ有する化合物に対して、(メタ) アクリル酸クロライド又はクロロメチルスチレンを脱塩酸反応させて得る方法、(メタ) アクリル酸を脱水反応させて得る方法、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネートをウレタン化反応させて得る方法、無水イタコン酸をエステル化反応させて得る方法；

10

【0051】

ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にカルボキシル基を 1 つ有する化合物に対して、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルをエステル化反応させて得る方法、グリシジルメタクリレートエステルをエステル化反応させて得る方法；

【0052】

ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にイソシアネート基を 1 つ有する化合物に対して、2 - ヒドロキシエチルアクリルアミドを反応させる方法、2 - ヒドロキシエチルアクリレート反応させる方法、2 - ヒドロキシプロピルアクリレート反応させる方法、4 - ヒドロキシブチルアクリレート反応させる方法；

20

【0053】

ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にエポキシ基を 1 つ有する化合物に対して、(メタ) アクリル酸を反応させる方法等が挙げられる。

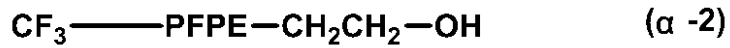
【0054】

前記したポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端に水酸基を 1 つ有する化合物、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にカルボキシル基を 1 つ有する化合物、ポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にイソシアネート基を 1 つ有する化合物及びポリ (パーフルオロアルキレンエーテル) 鎖の片末端にエポキシ基を 1 つ有する化合物としては、例えば下記の構造を有する化合物等が挙げられる。

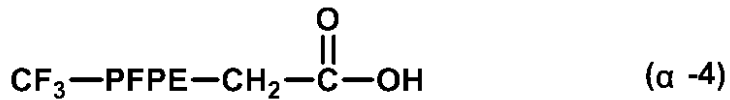
【0055】

30

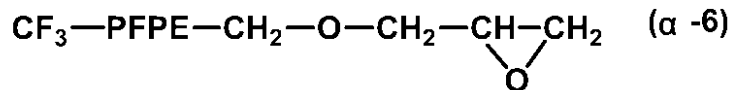
【化 5】



10



20



【0056】

なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートとアクリレートの一方又は両方をいい、「(メタ)アクリロイル基」とは、メタクリロイル基とアクリロイル基の一方又は両方をいい、「(メタ)アクリル酸」とは、メタクリル酸とアクリル酸の一方又は両方をいう。

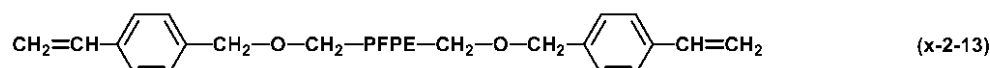
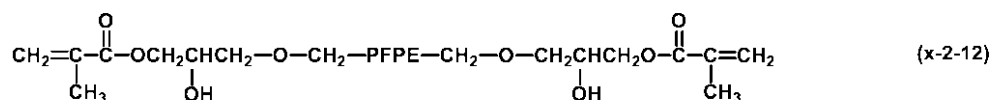
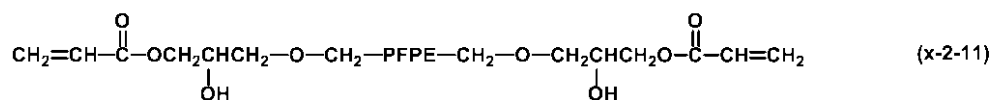
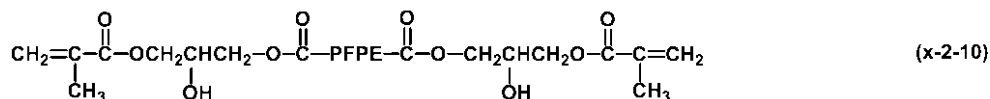
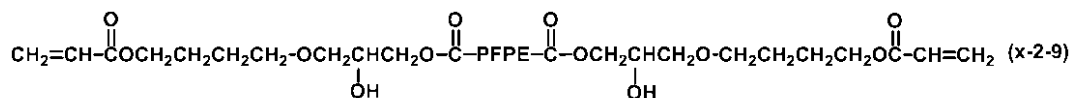
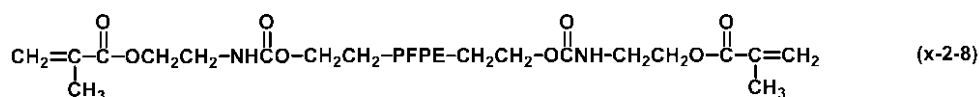
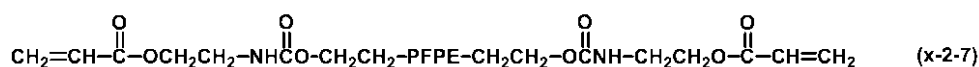
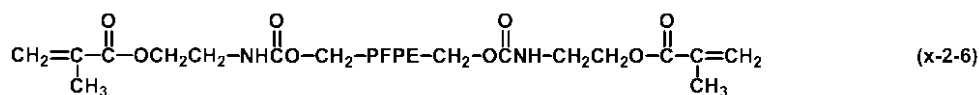
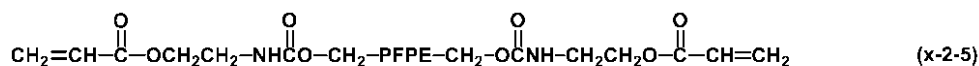
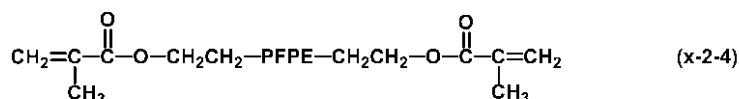
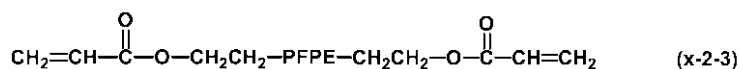
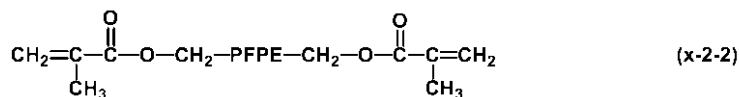
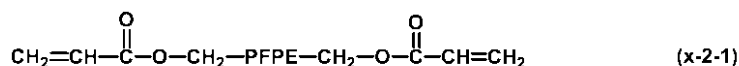
【0057】

前記ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体(x-2)としては、例えば、下記構造式(x-2-1)～(x-2-13)

30

【0058】

## 【化 6】



## 【 0 0 5 9 】

で表されるもの等が挙げられる。これらの中でもポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体（x - 2）自体の工業的製造が容易であることから前記構造式（x - 2 - 1）、（x - 2 - 2）、（x - 2 - 5）、（x - 2 - 6）で表されるものが好ましい。また、耐薬品性が向上することから、前記構造式（x - 2 - 2）、（x - 2 - 4）、（x - 2 - 12）、（x - 2 - 13）で表されるものが好ましい。また、耐水性に優れた硬化塗膜が得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂となることから（x - 2 - 13）で表されるものが好ましい。尚、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖（a 2）とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体（x - 2）は単独で使用し

10

20

30

40

50

ても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0060】

ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)とその両末端にラジカル重合性不飽和基とを有するラジカル重合性不飽和単量体(x-2)を製造するには、例えば、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端に水酸基を1つずつ有する化合物に対して、(メタ)アクリル酸クロライド又はクロロメチルスチレンを脱塩酸反応させて得る方法、(メタ)アクリル酸を脱水反応させて得る方法、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートをウレタン化反応させて得る方法、無水イタコン酸をエステル化反応させて得る方法；

【0061】

ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にカルボキシル基を1つずつ有する化合物に対して、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルをエステル化反応させて得る方法、グリシジルメタクリレートをエステル化反応させて得る方法；

【0062】

ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にイソシアネート基を1つずつ有する化合物に対して、2-ヒドロキシエチルアクリルアミドを反応させる方法；

【0063】

ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にエポキシ基を1つずつ有する化合物に対して、(メタ)アクリル酸を反応させる方法等が挙げられる。これらのなかでも、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端に水酸基を1つずつ有する化合物に対して、(メタ)アクリル酸クロライド又はクロロメチルスチレンを脱塩酸反応させて得る方法と、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルイソシアネートをウレタン化反応させて得る方法が、製造上、反応が容易である点で特に好ましい。

【0064】

前記したポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端に水酸基を1つずつ有する化合物、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にカルボキシル基を1つずつ有する化合物、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にイソシアネート基を1つずつ有する化合物及びポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖の両末端にエポキシ基を1つずつ有する化合物としては、例えば下記の構造を有する化合物等が挙げられる。

【0065】

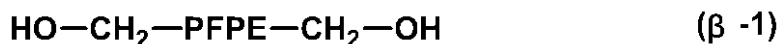
10

20

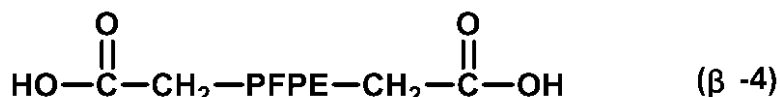
30



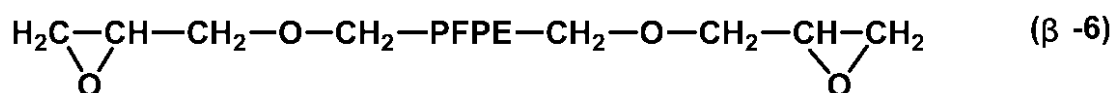
【化 7】



10



20



【 0 0 6 6 】

前記方法（A 1 - 1）や方法（A 1 - 2）において、ラジカル重合性不飽和単量体（x - 1）と共に、ラジカル重合性不飽和単量体（x - 2）を併用しても良い。また、前記方法（A 2 - 1）や方法（A 2 - 2）において、ラジカル重合性不飽和単量体（x - 2）と共に、ラジカル重合性不飽和単量体（x - 1）を併用しても良い。

【 0 0 6 7 】

30

前記酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（x - 3）としては、例えば、カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体、スルホン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体、リン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体等が挙げられる。

【 0 0 6 8 】

前記カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルコハク酸、2 - （メタ）アクリロイロキシエチルフタル酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸等の不飽和二重結合を有するカルボン酸無水物等が挙げられる。

【 0 0 6 9 】

前記スルホン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、アクリルアミドt-ブチルスルホン酸、スチレンスルホン酸誘導体等が挙げられる。

40

【 0 0 7 0 】

前記リン酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシエチレングリコールモノメタクリレート、アシッドホスホオキシポリオキシプロピレングリコールモノメタクリレート等が挙げられる。

【 0 0 7 1 】

酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（x - 3）は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【 0 0 7 2 】

50

前記酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 4) としては、例えば、グリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体や、水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体等が挙げられる。前記グリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、グリシジルメタクリレート、4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル等が挙げられる。

【0073】

水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、2 - ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、4 - ヒドロキシブチル (メタ) アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ (メタ) アクリレート、N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ) アクリルアミド、グリセリンモノ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ) アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ) アクリレート、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性 (メタ) アクリレート等が挙げられる。酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 4) は単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0074】

前記水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 5) の中でも、水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体とグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体は、例えば、ラジカル重合性不飽和単量体 (x - 4) の一例として挙げた水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体やグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体を挙げることができる。

【0075】

イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、2 - (メタ) アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2 - (2 - (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) エチルイソシアネート、1, 1 - ビス (メタ) アクリロイルオキシメチル) エチルイソシアネート等が挙げられる。水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 5) は単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0076】

前記水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 6) の中でも、水酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、前記カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体やイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和単量体等が挙げられる。イソシアネート基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、前記水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体等が挙げられる。グリシジル基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、前記カルボキシル基を有するラジカル重合性不飽和単量体や水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体等が挙げられる。水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体 (x - 6) は単独で使用しても良いし、2 種以上を併用しても良い。

【0077】

前記塩基化合物 (x - 7) としては、例えば、アミン化合物、無機塩基化合物等が挙げられる。

【0078】

前記アミン化合物としては、例えば、アンモニア、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミン等が挙げられる。

【0079】

前記 1 級アミンとしては、例えば、エチルアミン、n - プロピルアミン、sec - プロ

10

20

30

40

50

ピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*i*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、ミステリルアミン、1,2-ジメチルヘキシルアミン、3-ペンチルアミン、2-エチルヘキシルアミン、アリルアミン、アミノエタノール、1-アミノプロパノール、2-アミノプロパノール、アミノブタノール、アミノペンタノール、アミノヘキサノール、3-エトキシプロピルアミン、3-プロポキシプロピルアミン、3-イソプロポキシプロピルアミン、3-ブトキシプロピルアミン、3-イソブトキシプロピルアミン、3-(2-エチルヘキシロキシ)プロピルアミン、アミノシクロペンタン、アミノシクロヘキサン、アミノノルボルネン、アミノメチルシクロヘキサン、アミノベンゼン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、 $\alpha$ -フェニルエチルアミン、ナフチルアミン、フルフリルアミン等の1級モノアミン；

10

# 【0080】

エチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,3-ジアミノプロパン、1,2-ジアミノブタン、1,3-ジアミノブタン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、ジメチルアミノプロピルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ビス-(3-アミノプロピル)エーテル、1,2-ビス-(3-アミノプロポキシ)エタン、1,3-ビス-(3-アミノプロポキシ)-2,2'-ジメチルプロパン、アミノエチルエタノールアミン、1,2-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノシクロヘキサン、1,4-ビスアミノシクロヘキサン、1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノメチルシクロヘキサン、1,3-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノエチルシクロヘキサン、1,3-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、1,4-ビスアミノプロピルシクロヘキサン、水添4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2-アミノピペリジン、4-アミノピペリジン、2-アミノメチルピペリジン、4-アミノメチルピペリジン、2-アミノエチルピペリジン、4-アミノエチルピペリジン、*N*-アミノエチルピペリジン、*N*-アミノプロピルピペリジン、*N*-アミノエチルモルホリン、*N*-アミノプロピルモルホリン、イソホレンジアミン、メンタレンジアミン、1,4-ビスアミノプロピルピペラジン、*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、2,6-トリレンジアミン、2,4-トルエンジアミン、*m*-アミノベンジルアミン、4-クロロ-*o*-フェニレンジアミン、テトラクロロ-*p*-キシリレンジアミン、4-メトキシ-6-メチル-*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、4,4'-ビス(*o*-トルイジン)、ジアニジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2-(4,4'-ジアミノジフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-チオジアニリン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジトリルスルホン、メチレンビス(*o*-クロロアニリン)、3,9-ビス(3-アミノプロピル)2,4,8,10-テトラオキサスピロ[5,5]ウンデカン、ジエチレントリアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、ビス(ヘキサメチレン)トリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、*N*-アミノエチルピペラジン、*N*-アミノプロピルピペラジン、1,4-ビス(アミノエチルピペラジン)、1,4-ビス(アミノプロピルピペラジン)、2,6-ジアミノピリジン、ビス(3,4-ジアミノフェニル)スルホン等の1級ポリアミン等が挙げられる。

20

30

40

# 【0081】

前記2級アミンとしては、例えば、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、ジ-3-ペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジオクチルアミン、ジ(2-エチルヘキシル)アミン、メチルヘキシルアミン、ジアリルアミン、ピロリジン、ピペリジン、2,4-ルペチジン、2,6-ルペチジン、3,5-ルペチジン、ジフェニルアミン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、ジベンジルアミン、メチルベンジルアミン、ジナフチ

50

ルアミン、ピロール、インドリン、インドール、モルホリン等の2級モノアミン；

【0082】

N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジメチル - 1, 2 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N' - ジメチル - 1, 5 - ジアミノペンタン、N, N' - ジメチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、N, N' - ジメチル - 1, 7 - ジアミノヘプタン、N, N' - ジエチルエチレンジアミン、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノプロパン、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノプロパン、N, N' - ジエチル - 1, 2 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 3 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 4 - ジアミノブタン、N, N' - ジエチル - 1, 6 - ジアミノヘキサン、ピペラジン、2 - メチルピペラジン、2, 5 - ジメチルピペラジン、2, 6 - ジメチルピペラジン、ホモピペラジン、1, 1 - ジ - (4 - ピペリジル) メタン、1, 2 - ジ - (4 - ピペリジル) エタン、1, 3 - ジ - (4 - ピペリジル) プロパン、1, 4 - ジ - (4 - ピペリジル) ブタン等の2級ポリアミン等が挙げられる。

10

【0083】

前記3級アミンとしては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ - n - プロピルアミン、トリ - i s o - プロピルアミン、トリ - 1, 2 - ジメチルプロピルアミン、トリ - 3 - メトキシプロピルアミン、トリ - n - ブチルアミン、トリ - i s o - ブチルアミン、トリ - s e c - ブチルアミン、トリ - ペンチルアミン、トリ - 3 - ペンチルアミン、トリ - n - ヘキシルアミン、トリ - n - オクチルアミン、トリ - 2 - エチルヘキシルアミン、トリ - ドデシルアミン、トリ - ラウリルアミン、ジシクロヘキシルエチルアミン、シクロヘキシルジエチルアミン、トリ - シクロヘキシルアミン、N, N - ジメチルヘキシルアミン、N - メチルジヘキシルアミン、N, N - ジメチルシクロヘキシルアミン、N - メチルジシクロヘキシルアミン、N, N - ジエチルエタノールアミン、N, N - ジメチルエタノールアミン、N - エチルジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリベンジルアミン、N, N - ジメチルベンジルアミン、ジエチルベンジルアミン、トリフェニルアミン、N, N - ジメチルアミノ - p - クレゾール、N, N - ジメチルアミノメチルフェノール、2 - (N, N - ジメチルアミノメチル) フェノール、N, N - ジメチルアニリン、N, N - ジエチルアニリン、ピリジン、キノリン、N - メチルモルホリン、N - メチルピペリジン、2 - (2 - ジメチルアミノエトキシ) - 4 - メチル - 1, 3, 2 - ジオキサボルナン、2 - 、3 - 、4 - ピコリン等の3級モノアミン；

20

30

【0084】

テトラメチルエチレンジアミン、ピラジン、N, N' - ジメチルピペラジン、N, N' - ビス( (2 - ヒドロキシ) プロピル) ピペラジン、ヘキサメチレントトラミン、N, N, N', N' - テトラメチル - 1, 3 - ブタンアミン、2 - ジメチルアミノ - 2 - ヒドロキシプロパン、ジエチルアミノエタノール、N, N, N - トリス(3 - ジメチルアミノプロピル) アミン、2, 4, 6 - トリス(N, N - ジメチルアミノメチル) フェノール、ヘプタメチルイソビグアニド等の3級ポリアミン等が挙げられる。

【0085】

前記無機塩基化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。

40

【0086】

塩基化合物(x - 7)の中でも本発明の水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中への溶解性又は分散性が良好で、レベリング性に優れる硬化塗膜が得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が得られることからアミン化合物が好ましく、3級アミンが好ましく、N, N - ジメチルエタノールアミンがより好ましい。また、塩基性化合物(x - 7)は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0087】

前記共重合体(P 1 - 1)、共重合体(P 1 - 2)、共重合体(P 1 - 3)及び共重合

50

体 ( P 1 - 4 ) は、例えば、各々の共重合体を得るための単量体を有機溶媒中で、ラジカル重合開始剤を使用して重合させることにより得ることができる。

#### 【 0 0 8 8 】

前記有機溶媒としては、例えば、ケトン類、エステル類、アミド類、スルホキシド類、エーテル類、炭化水素類が好ましく、具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらは、沸点、相溶性、重合性を考慮して適宜選択される。

10

#### 【 0 0 8 9 】

前記ラジカル重合開始剤としては、例えば過酸化ベンゾイル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等が例示できる。さらに必要に応じてラウリルメルカプタン、2 - メルカプトエタノール、チオグリセロール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤を使用することができる。

#### 【 0 0 9 0 】

共重合 ( P 1 - 1 )、共重合体 ( P 1 - 2 )、共重合体 ( P 1 - 3 ) 及び共重合体 ( P 1 - 4 ) の分子量は、最終的に得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 1 分子中の重合性不飽和基の個数が多くなることから、数平均分子量 ( M n ) は 8 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 が好ましく、1 , 0 0 0 ~ 5 , 0 0 0 がより好ましい。また、重量平均分子量 ( M w ) は 1 , 0 0 0 ~ 1 0 0 , 0 0 0 が好ましく、2 , 0 0 0 ~ 5 0 , 0 0 0 がより好ましく、2 , 5 0 0 ~ 2 0 , 0 0 0 が更に好ましい。

20

#### 【 0 0 9 1 】

前記数平均分子量 ( M n ) 及び重量平均分子量 ( M w ) はゲル浸透クロマトグラフィー ( 以下、「 G P C 」と略記する。 ) 測定に基づきポリスチレン換算した値である。なお、 G P C の測定条件は以下の通りである。

#### 【 0 0 9 2 】

##### [ G P C 測定条件 ]

測定装置：東ソー株式会社製「 H L C - 8 2 2 0 G P C 」、

カラム：東ソー株式会社製ガードカラム「 H H R - H 」 ( 6 . 0 m m I . D . × 4 c m ) + 東ソー株式会社製「 T S K - G E L G M H H R - N 」 ( 7 . 8 m m I . D . × 3 0 c m ) + 東ソー株式会社製「 T S K - G E L G M H H R - N 」 ( 7 . 8 m m I . D . × 3 0 c m ) + 東ソー株式会社製「 T S K - G E L G M H H R - N 」 ( 7 . 8 m m I . D . × 3 0 c m ) + 東ソー株式会社製「 T S K - G E L G M H H R - N 」 ( 7 . 8 m m I . D . × 3 0 c m )

30

検出器： E L S D ( オルテックジャパン株式会社製「 E L S D 2 0 0 0 」 )

データ処理：東ソー株式会社製「 G P C - 8 0 2 0 モデル I I データ解析バージョン 4 . 3 0 」

測定条件：カラム温度 4 0

展開溶媒 テトラヒドロフラン ( T H F )

流速 1 . 0 m l / 分

40

試料：樹脂固形分換算で 1 . 0 質量 % のテトラヒドロフラン溶液をマイクロフィルターでろ過したもの ( 5 μ l )。

標準試料：前記「 G P C - 8 0 2 0 モデル I I データ解析バージョン 4 . 3 0 」の測定マニュアルに準拠して、分子量が既知の下記の単分散ポリスチレンを用いた。

#### 【 0 0 9 3 】

##### ( 単分散ポリスチレン )

東ソー株式会社製「 A - 5 0 0 」

東ソー株式会社製「 A - 1 0 0 0 」

東ソー株式会社製「 A - 2 5 0 0 」

50

東ソー株式会社製「A - 5 0 0 0」  
 東ソー株式会社製「F - 1」  
 東ソー株式会社製「F - 2」  
 東ソー株式会社製「F - 4」  
 東ソー株式会社製「F - 1 0」  
 東ソー株式会社製「F - 2 0」  
 東ソー株式会社製「F - 4 0」  
 東ソー株式会社製「F - 8 0」  
 東ソー株式会社製「F - 1 2 8」  
 東ソー株式会社製「F - 2 8 8」  
 東ソー株式会社製「F - 5 5 0」

10

## 【0094】

共重合(P1-1)、共重合体(P1-2)、共重合体(P1-3)及び共重合体(P1-4)が有する酸基の量(酸価)は、酸基の中和塩構造(a4)をより多く導入でき、水溶性又は水分散性に優れた含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が得られることから、10~600mg KOH/gが好ましく、20~500mg KOH/gがより好ましく、50~450mg KOH/gが更に好ましい。

## 【0095】

共重合体(P1-1)または(P1-3)が有する酸基の一部と、酸基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-4)とを反応させる方法、共重合体(P1-2)または(P1-4)が有する水酸基、イソシアネート基又はグリシジル基と、これらの基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体(x-6)とを反応させる方法は、当該ラジカル重合性不飽和単量体中の重合性不飽和基が重合しない条件で行えば良く、例えば温度条件を30~120の範囲に調節して反応させることが好ましい。この反応は触媒や重合禁止剤の存在下、必要により有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

20

## 【0096】

共重合体(P1-2)、共重合体(P1-4)が水酸基を有する共重合体であり、当該水酸基と反応性を有する官能基がイソシアネート基である場合は、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、ウレタン化反応触媒としてジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛等を使用し、反応温度40~120、特に60~90で反応させる方法により共重合体(P2-2)、共重合体(P2-4)をそれぞれ得ることが好ましい。

30

## 【0097】

また、共重合体(P1-2)、共重合体(P1-4)がグリシジル基を有する共重合体であり、当該グリシジル基と反応性を有する官能基がカルボキシル基である場合、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、エステル化反応触媒としてトリエチルアミン等の第3級アミン類、塩化テトラメチルアンモニウム等の第4級アンモニウム類、トリフェニルホスフィン等の第3級ホスフィン類、塩化テトラブチルホスホニウム等の第4級ホスホニウム類等を使用し、反応温度80~130、特に100~120で反応させる方法により共重合(P2-2)、共重合体(P2-4)をそれぞれ得ることが好ましい。

40

## 【0098】

また、共重合体(P1-2)、共重合体(P1-4)がイソシアネート基を有する共重合体であり、当該イソシアネート基と反応性を有する官能基が水酸基である場合は、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェノール等を使用し、ウレタン化反応触媒としてジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫、オクチル酸亜鉛等を使用し、反応温度40~120、特に60~90で反応させる方法により共重合(P2-2)、共重合体(P2-4)

50

をそれぞれ得ることが好ましい。

【0099】

本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を得る方法としては、簡便なことから、前記方法（A1-1）、（A2-1）が好ましい。この方法において、得られる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂の中でも、酸価10～600mg KOH/gの共重合体（含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂）と塩基化合物との反応物であり、該塩基化合物の使用量が該含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂が有する酸に対して0.5～1.0当量であるものが、水への溶解性に優れる含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂となることからより好ましい。

【0100】

前記の通り、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂の中でも側鎖にオキシアルキレン鎖を有するものが、水性の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物における溶解性又は分散性が良好で、レベリング性に優れる硬化塗膜が得られることから好ましい。側鎖にオキシアルキレン鎖を有する含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂は、例えば、前記共重合（P1-1）、共重合体（P1-2）、共重合体（P1-3）及び共重合体（P1-4）を得る際にオキシアルキレン鎖を有するラジカル重合性不飽和単量体を併用することにより得ることができる。

【0101】

前記オキシアルキレン鎖を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリテトラメチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（テトラエチレングリコール・ブチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリテトラエチレングリコール・ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（エチレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（プロピレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（トリメチレングリコール・テトラメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリトリメチレングリコール・ポリテトラメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリ（ブチレングリコール・トリメチレングリコール）モノ（メタ）アクリレート、ポリブチレングリコール・ポリトリメチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等が挙げられる。なお、「ポリ（エチレングリコール・プロピレングリコール）」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのランダム共重合物を意味し、「ポリエチレングリコール・ポリプロピレングリコール」は、エチレングリコールとプロピレングリコールとのブロック共重合物を意味する。他の物も同様である。オキシアルキレン鎖を有するラジカル重合性不飽和単量体の中でも、オキシエチレン鎖を含むラジカル重合性不飽和単量体が好ましく、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートがより好ましい。

【0102】

前記オキシアルキレン鎖を有するラジカル重合性不飽和単量体の市販品としては、例えば、新中村化学工業株式会社製の「NKエステルM-20G」、「NKエステルM-40

10

20

30

40

50

G」、「NKエステルM-90G」、「NKエステルM-230G」、「NKエステルAM-90G」、「NKエステルAMP-10G」、「NKエステルAMP-20G」、「NKエステルAMP-60G」、日油株式会社製の「ブレンマーPE-90」、「ブレンマーPE-200」、「ブレンマーPE-350」、「ブレンマーPME-100」、「ブレンマーPME-200」、「ブレンマーPME-400」、「ブレンマーPME-4000」、「ブレンマーPP-1000」、「ブレンマーPP-500」、「ブレンマーPP-800」、「ブレンマー70PEP-350B」、「ブレンマー55PET-800」、「ブレンマー50POEP-800B」、「ブレンマー10PPB-500B」、「ブレンマーNKH-5050」、「ブレンマーAP-400」、「ブレンマーAE-350」等が挙げられる。オキシアルキレン鎖を有するラジカル重合性不飽和単量体は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

10

#### 【0103】

また、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を得る際は前記したラジカル重合性不飽和単量体以外のラジカル重合性不飽和単量体を本発明の効果を損なわない範囲で使用しても良い。このようなラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸-n-プロピル、(メタ)アクリル酸-n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸-n-ペンチル、(メタ)アクリル酸-n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸-n-ヘプチル、(メタ)アクリル酸-n-オクチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ノニル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸イソボルニル等の(メタ)アクリル酸エステル類；スチレン、-メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン等の芳香族ビニル類；マレイミド、メチルマレイミド、エチルマレイミド、プロピルマレイミド、ブチルマレイミド、ヘキシルマレイミド、オクチルマレイミド、ドデシルマレイミド、ステアリルマレイミド、フェニルマレイミド、シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド類などが挙げられる。これらのラジカル重合性不飽和単量体は単独で使用しても良いし、2種以上を併用しても良い。

20

#### 【0104】

また、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂を上記方法で得た後は、必要により再沈殿、濃縮等の方法により反応系にある有機溶媒を除去し、水を加え水中に溶解又は分散させても良い。

30

#### 【0105】

本発明の界面活性剤は、ラジカル重合性不飽和単量体の重合体構造(a1)と、ポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖(a2)と、ラジカル重合性不飽和基(a3)と、酸基の中和塩構造(a4)とを有することを特徴とする。このような構成とすることにより、水性の組成物中に均一に分散または溶解することができ、硬化塗膜(硬化物)に良好なレベリング性、防汚性を付与することが可能となる。

#### 【0106】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂〔以下、これを含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A)と略記することがある。〕と、該含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A)以外の活性エネルギー線硬化型親水性樹脂(B)と、水とを含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化型樹脂組成物である。

40

#### 【0107】

前記活性エネルギー線硬化型親水性樹脂(B)としては、ラジカル重合性基と親水性の官能基を有するものが挙げられる。前記ラジカル重合性基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等が挙げられる。中でも光硬化性に優れ、十分に光硬化した硬化塗膜が得られることから(メタ)アクリロイル基が好ましい。

#### 【0108】

前記親水性の官能基としては、例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、ボ

50



リオキシエチレン鎖等が挙げられる。親水性の官能基は原料の入手しやすく、合成も容易で簡便に活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（Ｂ）が得られることからカルボキシル基、ポリオキシエチレン鎖が好ましい。

【 0 1 0 9 】

前記活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（Ｂ）の具体的な例としては、例えば、ラジカル重合性不飽和基を有する親水性エポキシ樹脂、ラジカル重合性不飽和基を有する親水性（メタ）アクリル樹脂等が挙げられる。

【 0 1 1 0 】

前記親水性エポキシ樹脂としては、例えば、エポキシ樹脂と、該エポキシ樹脂が有するエポキシ基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体とを反応させた後、更に、該エポキシ樹脂が有するエポキシ基と反応性を有する官能基と親水性基を有する化合物を反応することによって得ることができる。

10

【 0 1 1 1 】

前記エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＳ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＡＤ型エポキシ樹脂、レゾルシン型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、カテコール型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、テトラメチルビフェニル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 1 1 2 】

エポキシ基と反応性を有する官能基を有するラジカル重合性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸、 $\alpha$ -カルボキシエチルアクリレート等が挙げられる。

20

【 0 1 1 3 】

エポキシ基と反応性を有する官能基と親水性基を有する化合物としては、例えば、フタル酸、無水フタル酸等の多価カルボン酸や多価カルボン酸無水物；スルホン酸、リン酸等が挙げられる。

【 0 1 1 4 】

前記ラジカル重合性有機基を有する親水性（メタ）アクリル樹脂は、例えば、水酸基を有するアクリル樹脂と、ポリイソシアネート化合物と、水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体との反応物等が挙げられる。

【 0 1 1 5 】

30

前記反応物の中でも、親水性に優れる樹脂となることから、ポリオキシアルキレン基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）、前記アクリル単量体（ｂ１）以外の水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ｂ２）、並びに前記ラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）及びラジカル重合性不飽和単量体（ｂ２）以外のラジカル重合性不飽和単量体（ｂ３）の共重合体（ｂ４）と、ポリイソシアネート化合物（ｂ５）と、水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ｂ６）との反応物〔以下、これを活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（Ｂ１）と略記することがある〕を好ましく例示することができる。以下、この反応物について詳述する。

【 0 1 1 6 】

前記共重合体（ｂ４）はポリオキシアルキレン基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）、水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体（ｂ２）、並びに前記ラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）及びラジカル重合性不飽和単量体（ｂ２）以外のラジカル重合性不飽和単量体（ｂ３）を必須原料とした共重合体である。

40

【 0 1 1 7 】

前記ラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）としては、例えば、ポリオキシアルキレン基及び（メタ）アクリロイル基を有する化合物である。前記ポリオキシアルキレン基としては、例えば、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基等が挙げられる。

【 0 1 1 8 】

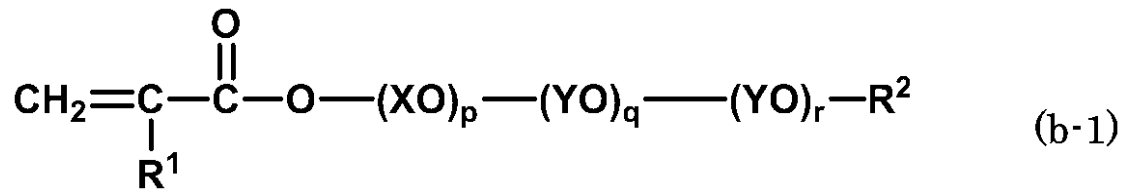
前記ラジカル重合性不飽和単量体（ｂ１）としては、例えば、下記一般式（ｂ－１）で

50

表されるものが挙げられる。

【 0 1 1 9 】

【 化 8 】



【 0 1 2 0 】

( 式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又はメチル基であり、 $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  及び  $\text{Z}$  はそれぞれ独立のアルキレン基であり、 $p$ 、 $q$  及び  $r$  はそれぞれ 0 又は 1 以上の整数であり、かつ  $p$ 、 $q$  及び  $r$  の合計は 1 以上の整数であり、 $\text{R}^2$  は水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基である。)

【 0 1 2 1 】

前記一般式 ( b - 1 ) 中の  $\text{X}$ 、 $\text{Y}$  及び  $\text{Z}$  はアルキレン基であるが、このアルキレン基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられ、これらのアルキレン基には、置換基を有しているものも含まれる。

【 0 1 2 2 】

前記一般式 ( b - 1 ) 中の  $p$ 、 $q$  及び  $r$  は、オキシアルキレン基の繰り返し単位数を表すが、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、その合計が 4 ~ 100 のものが好ましく、6 ~ 50 のものがより好ましく、8 ~ 25 のものがさらに好ましい。なお、 $\text{X}$  を含む繰り返し単位、 $\text{Y}$  を含む繰り返し単位及び  $\text{Z}$  を含む繰り返し単位は、ランダム状に配置されてもブロック状に配置されても構わない。

【 0 1 2 3 】

前記一般式 ( 1 ) 中の  $\text{R}^2$  は、水素原子、炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基である。 $\text{R}^2$  が水素の場合は、前記ラジカル重合性不飽和単量体 ( b 1 ) は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールのモノ ( メタ ) アクリル酸エステルとなり、 $\text{R}^2$  が炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基の場合は、アルキレングリコールのモノ ( メタ ) アクリル酸エステルの ( メタ ) アクリロイル基ではない末端が炭素原子数 1 ~ 6 のアルキル基又はフェニル基によって封止されたものとなる。これらの中でも、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、 $\text{R}^2$  が炭素原子数 1 ~ 3 のアルキル基のものが好ましく、 $\text{R}^2$  がメチル基のものがより好ましい。

【 0 1 2 4 】

前記ラジカル重合性不飽和単量体 ( b 1 ) としては、例えば、ポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、エトキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、プロポキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、ブトキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール ( メタ ) アクリレート、ポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、エトキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、プロポキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、ブトキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、ポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、エトキシポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、プロポキシポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、ブトキシポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、フェノキシポリブチレングリコール ( メタ ) アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール ( メタ ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール - ポリプロピレングリコール (メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール (メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール (メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール - ポリブチレングリコール (メタ)アクリレート等が挙げられる。これらのラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) の中でも、前記アクリル樹脂 (B 1) の水媒体への分散性が良好になることから、ポリオキシエチレン基を有するものが好ましい。ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0125】

前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) は、ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) 以外で、且つ、水酸基及び(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) の具体例としては、例えば、2 - ヒドロキシエチル (メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、4 - ヒドロキシ - n - ブチル (メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル (メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - n - ブチル (メタ)アクリレート、3 - ヒドロキシ - n - ブチル (メタ)アクリレート、1, 4 - シクロヘキサジメタノールモノ (メタ)アクリレート、N - (2 - ヒドロキシエチル) (メタ)アクリルアミド、グリセリンモノ (メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ (メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ (メタ)アクリレート、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピル (メタ)アクリレート、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチル - 2 - ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラク  
20 トン変性 (メタ)アクリレート等が挙げられる。なお、ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0126】

前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 3) は、前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) 及び (b 2) 以外のラジカル重合性不飽和単量体である。ラジカル重合性不飽和単量体 (b 3) としては、例えば、(メタ)アクリル酸、メチル (メタ)アクリレート、エチル (メタ)アクリレート、n - プロピル (メタ)アクリレート、イソプロピル (メタ)アクリレート、n - ブチル (メタ)アクリレート、イソブチル (メタ)アクリレート、n - ペンチル (メタ)アクリレート、n - ヘキシル (メタ)アクリレート、n - ヘプチル (メタ)アクリレート、n - オクチル (メタ)アクリレート、2 - エチルヘキシル (メタ)アクリレート、ノニル (メタ)アクリレート、デシル (メタ)アクリレート、ドデシル (メタ)アクリレート、セチル (メタ)アクリレート、ステアリル (メタ)アクリレート、ベヘニル (メタ)アクリレート、シクロヘキシル (メタ)アクリレート、4 - tert - ブチルシクロヘキシル (メタ)アクリレート、イソボルニル (メタ)アクリレート、ジシクロペンタニル (メタ)アクリレート、ベンジル (メタ)アクリレート、アクリルアミド、N, N - ジメチル (メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、3 - (メタ)アクリロイルプロピルトリメトキシシラン、N, N - ジメチルアミノエチル (メタ)アクリレート、グリシジル (メタ)アクリレート等が挙げられる。ラジカル重合性不飽和単量体 (b 3) の中でも、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性がより向上することから、脂肪族又は脂環式アクリル単量体が好ましく、この中でも、脂環式ラジカル  
40 重合性不飽和単量体がより好ましい。ラジカル重合性不飽和単量体 (b 3) は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0127】

前記共重合体 (b 4) の原料として、上記のラジカル重合性不飽和単量体 (b 1)、ラジカル重合性不飽和単量体 (b 2)、及びラジカル重合性不飽和単量体 (b 3) 以外のその他の単量体を用いても構わない。このその他の単量体としては、例えば、スチレン、  
- メチルスチレン、p - メチルスチレン、p - メトキシスチレン等の芳香族ビニル単量体等が挙げられる。

#### 【0128】

前記ラジカル重合性不飽和単量体 (b 1) の使用量は、水中での分散性が向上し、得ら  
50

10

## 20

30

## 40

50

- エチルヘキサノエート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン等のパーオキシエステル化合物などの有機過酸化物と、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)等のアゾ化合物とが挙げられる。

#### 【0131】

また、前記共重合体(b4)を製造する際に、必要に応じて、ラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、チオグリセロール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤を使用しても構わない。

#### 【0132】

前記共重合体(b4)の水酸基価は、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、5~130mg KOH/gの範囲が好ましく、10~100mg KOH/gの範囲がより好ましく、15~80mg KOH/gの範囲がさらに好ましい。

10

#### 【0133】

前記共重合体(b4)の重量平均分子量(Mw)は、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、3,000~100,000の範囲が好ましく、4,000~50,000の範囲がより好ましく、5,000~30,000の範囲がさらに好ましい。

#### 【0134】

前記ポリイソシアネート化合物(b5)としては、例えば、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、m-フェニレンビス(ジメチルメチレン)ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート化合物；ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン、2-メチル-1,3-ジイソシアナトシクロヘキサン、2-メチル-1,5-ジイソシアナトシクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート化合物等が挙げられる。これらの中でも、耐黄変性に優れることから、脂肪族又は脂環式ジイソシアネート化合物が好ましい。

20

#### 【0135】

また、前記ポリイソシアネート化合物(b5)として、上記のジイソシアネート化合物を多価アルコールと付加反応させて得られるイソシアネート基を有するプレポリマー；上記のジイソシアネート化合物を環化三量化させて得られるイソシアヌレート環を有する化合物；上記のジイソシアネート化合物を水と反応させて得られる尿素結合やビュレット結合を有するポリイソシアネート化合物；2-イソシアナトエチル(メタ)アクリレート、3-イソプロペニル- , -ジメチルベンジルイソシアネート、(メタ)アクリロイルイソシアネート等のイソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和単量体の単独重合体；前記イソシアネート基を有するラジカル重合性不飽和単量体と、その他のラジカル重合性不飽和単量体、ビニルエステル化合物、ビニルエーテル化合物、芳香族ビニル単量体、フルオロオレフィン等の単量体と共重合することによって得られるイソシアネート基を有する共重合体なども用いることができる。ポリイソシアネート化合物(b5)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

30

40

#### 【0136】

前記水酸基を有するラジカル重合性不飽和単量体(b6)は、水酸基及びラジカル重合性不飽和基として(メタ)アクリロイル基を有する化合物である。このラジカル重合性不飽和単量体(b6)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-n-ブチル(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールモノ(メタ)アクリレート、N-(2-ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド、グリセリンモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール

50

モノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチルフタレート、末端に水酸基を有するラクトン変性(メタ)アクリレート等の水酸基を有する単官能(メタ)アクリレート;トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等の水酸基を有する多官能(メタ)アクリレートなどが挙げられる。ラジカル重合性不飽和単量体(b6)は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

#### 【0137】

前記ラジカル重合性不飽和単量体(b6)の中でも、低粘度のため取り扱いが容易で、得られた活性エネルギー線硬化型樹脂組成物から得られる硬化塗膜の表面硬度を高くできることから、ペンタエリスリトールトリアクリレートが好ましい。

10

#### 【0138】

前記共重合体(b4)、ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)の反応方法としては、例えば、前記共重合体(b4)、ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)を同時に反応させる方法、前記ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)を反応させた後、前記共重合体(b4)を反応させる方法、前記共重合体(b4)及びポリイソシアネート化合物(b5)を反応させた後、前記ラジカル重合性不飽和単量体(b6)を反応させる方法等が挙げられるが、いずれの方法でも構わない。

20

#### 【0139】

前記共重合体(b4)、ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)の反応は、無触媒でも行うことはできるが、反応の進行を促進させるため、ウレタン化触媒の存在下で行うことが好ましい。前記ウレタン化触媒としては、例えば、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミン等のアミン化合物;トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィン等のホフィン化合物;ジブチル錫ジラウレート、オクチル錫トリラウレート、オクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジアセテート、オクチル酸錫等の有機錫化合物、オクチル酸亜鉛等の有機金属化合物などが挙げられる。これらのウレタン化触媒の中でも、ジブチル錫ジラウレートが好ましい。

#### 【0140】

30

前記共重合体(b4)と前記ラジカル重合性不飽和単量体(b6)との質量比[(b4)/(b6)]は、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、0.2~8.0の範囲が好ましく、0.3~4.5の範囲がより好ましく、0.5~2.5の範囲がさらに好ましい。

#### 【0141】

また、前記共重合体(b4)、ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)の使用量は、水中での分散性が向上し、得られる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物の貯蔵安定性が向上することから、前記ポリイソシアネート化合物(b5)が有するイソシアネート基のモル数1に対して、前記共重合体(b4)が有する水酸基及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)が有する水酸基の合計モル数が、0.2~1.2となる範囲が好ましく、0.4~1.0となる範囲がより好ましい。

40

#### 【0142】

また、前記共重合体(b4)、ポリイソシアネート化合物(b5)及びラジカル重合性不飽和単量体(b6)の反応の際に、有機溶剤が存在する場合、ポリイソシアネート化合物(b5)と反応する有機溶剤は、脱溶剤しておくことが好ましい。

#### 【0143】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂(A)の含有量としては、不揮発分100質量部に対して0.001~10質量部が組成物中の他の樹脂との相溶性に優れ、防汚性に優れた塗膜が得られる組成物となることから好ましく、0.01~3質量部がより好ましく、0.1~1質量部が更に好ましい。また

50

、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（Ｂ）の含有量としては、不揮発分１００質量部に対して１０～５０質量部が、粘度が低くコーティング性に優れる組成物となることから好ましく、２０～４０質量部がより好ましい。

#### 【０１４４】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、通常重合開始剤を含有する。重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、アゾビスイソブチロニトリル、１-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２-ヒドロキシ-２-メチル-１-フェニル-１-オン、１-(４'-イソプロピルフェニル)-２-ヒドロキシ-２-メチルプロパン-１-オン、１-(４'-ドデシルフェニル)-２-ヒドロキシ-２-メチルプロパン-１-オン、３,３',４,４'-テトラ(ｔ-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、４,４''-ジエチルイソフタロフェン、２,２-ジメトキシ-１,２-ジフェニルエタン-１-オン、ベンゾインイソプロピルエーテル、チオキサソソ、２-クロロチオキサソソ、２-メチルチオキサソソ、２-イソプロピルチオキサソソ、２-メチル-１[４-(メチルチオ)フェニル]-２-モルフォリノプロパン-１-オン、２-ベンジル-２-ジメチルアミノ-１-(４-モルフォリノフェニル)-ブタノン-１、ビス(２,６-ジメトキシベンゾイル)-２,４,４-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド、ビス(２,４,６-トリメチルベンゾイル)-フェニルホスフィンオキサイド、２,４,６-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド等が挙げられる。重合開始剤は単独で使用しても良いし、２種以上を併用しても良い。

#### 【０１４５】

また、必要に応じてアミン化合物又はリン化合物等の光増感剤を添加し、光重合を促進することもできる。

#### 【０１４６】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物中の重合開始剤の含有量は、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（Ａ）と活性エネルギー線硬化型親水性樹脂（Ｂ）の合計１００質量部に対して、０．０１～１５質量部の範囲であることが好ましく、０．３～７質量部の範囲であることがより好ましい。

#### 【０１４７】

本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で充填剤、分散剤、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂以外の界面活性剤、親水性溶剤等を添加することもできる。

#### 【０１４８】

前記親水性溶剤としては、例えば、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメチルホルムアミド、Ｎ-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等が挙げられる。

#### 【０１４９】

本発明の硬化塗膜は本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を硬化させてなるものである。硬化塗膜の膜厚は、例えば１～３００μｍであり、１０～２５０μｍ又は１５～２００μｍであってもよい。

#### 【０１５０】

本発明の硬化塗膜を得る際に用いる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を塗布する方法は、用途により異なるが、例えば、グラビアコーター、ロールコーター、コンマコーター、ナイフコーター、エアナイフコーター、カーテンコーター、キスコーター、シャワーコーター、ホイラーコーター、スピンコーター、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、アプリケーター、バーコーター、エアスプレー、エアレススプレー、ローラー、リシ

10

20

30

40

50

ンガン、万能ガン、ハケ、静電塗装等、種々の方法を用いることができる。

#### 【0151】

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を塗布した後は通常、乾燥させる。乾燥方法としては、加熱乾燥、常温乾燥のいずれであってもよい。乾燥後は活性エネルギー線を照射し、本発明の硬化塗膜を得る。活性エネルギー線としては、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線、 $X$ 線、線のような電離放射線であるが、具体的なエネルギー源又は硬化装置としては、例えば、殺菌灯、紫外線用蛍光灯、カーボンアーク、キセノンランプ、複写用高圧水銀灯、中圧又は高圧水銀灯、超高圧水銀灯、無電極ランプ、メタルハライドランプ、自然光等を光源とする紫外線、又は走査型、カーテン型電子線加速器による電子線等が挙げられる。

#### 【0152】

前記の通り、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂は界面活性剤として水性の活性エネルギー線硬化性樹脂組成物に好適に用いることができる。本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物は、有機溶剤溶剤を含有せずともレベリング性、防汚性に優れる硬化塗膜が得られ、種々の用途に用いるコーティング材として用いることができる。このような優れた特性により本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物はTACフィルムに代表される液晶ディスプレイ用偏光板用保護フィルムやタッチパネル保護フィルム用のハードコート材；携帯電話、スマートフォン、テレビ、デジタルカメラ、ゲーム機の液晶ディスプレイや有機ELディスプレイ用ハードコート剤；携帯電話、スマートフォン、パーソナルコンピューター、テレビ、冷蔵庫、洗濯機、エアコン、デジタルカメラ、ゲーム機等の電化製品の筐体用ハードコート剤；光学レンズ用コート剤；液晶ディスプレイ用カラーフィルターに使用されるブラックマトリックス用の塗料・インキ又はブラックレジスト；自動車や鉄道車輛等の各種車輛の内装材、人工皮革や合成皮革等の皮革、FRP浴槽等のFRP物品、化粧板等の各種建材、家具等の木工材料等の塗料；光ファイバクラッド材；導波路；液晶封止材；各種光学用シール材；光学用接着剤等に好適に用いることができる。

#### 【実施例】

#### 【0153】

以下、本発明を実施例に基づき更に具体的に説明する。例中の部及び％は断りがない限り質量基準である。

#### 【0154】

合成例1〔活性エネルギー線硬化型親水性樹脂(B)の合成〕

攪拌機、温度計、冷却管及び窒素導入管を備えた4つ口のフラスコに、メチルエチルケトン300gを仕込み、窒素気流下に75℃に昇温した後、メトキシポリエチレングリコールアクリレート(1分子当たりのオキシエチレン単位数：平均13以下、新中村化学工業製「AM-130G」)325g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート75g、イソボルニルアクリレート241g、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)(日本ファインケム製「ABN-V」)11g及びメチルエチルケトン47gからなる混合液を5時間かけて滴下した。滴下後、75℃で3時間反応して、重量平均分子量が11,500であり、水酸基価が50である重合体(b4)を含む溶液(樹脂分65質量％)を得た。

#### 【0155】

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた4つ口フラスコに、合成例で得られた重合体(b4)の65質量％溶液160g、メトキシノン0.2g、ジブチル錫ジラウレート0.1g、ペンタエリスリトールトリアクリレートとペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物(東亜合成株式会社製「アロニックスM-305」)251g、及びイソホロンジイソシアネート67gを仕込み、75℃まで昇温した後、同温度で8時間攪拌混合し、赤外線スペクトルで $2250\text{ cm}^{-1}$ のイソシアネート基の吸収が消失したことを確認して反応を終了した。次いで、反応液を30℃まで冷却した後、イオン交換水520gを加えて攪拌し、有機溶剤成分であるメチルエチルケトンを減圧留去して活性エネルギー線硬化型水性樹脂組成物(W-1)の水分散体を得た。



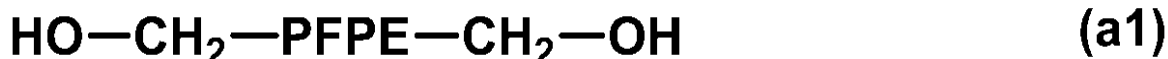
【 0 1 5 6 】

実施例 1 ( 含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 )

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、下記式 ( a 1 )

【 0 1 5 7 】

【 化 9 】



( 式中、 P F P E はパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、 1 分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均 1 9 個、パーフルオロエチレン基が平均 1 9 個である。 )

10

で表される両末端に水酸基を有するパーフルオロポリエーテル化合物 1 5 0 g、p - クロロメチルスチレン 6 8 g、p - メトキシフェノール 0 . 0 5 g、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドの 5 0 質量 % 水溶液 4 4 g 及びヨウ化カリウム 0 . 1 2 g を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を 4 5 に昇温させ、水酸化ナトリウムの 4 9 質量 % 水溶液 1 . 3 g を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、6 0 まで昇温し、1 時間攪拌させた。この後、水酸化ナトリウムの 4 9 質量 % 水溶液 1 1 . 5 質量部を 4 時間かけて滴下した後、さらに 1 5 時間反応した。

【 0 1 5 8 】

反応終了後、生成した塩をろ別し、ろ液を静置し、上澄み液を除去した。さらに 5 0 0 m L の水をろ液に加えて、水洗を行った。この水洗を 3 回行い、水洗後、更にメタノール 5 0 0 m L を加えてろ液を洗浄した。メタノールによる塩の洗浄は 3 回行った。

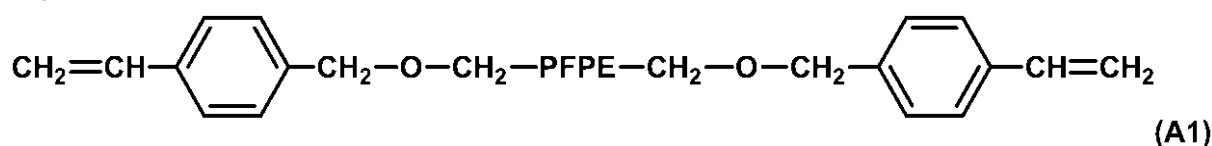
20

【 0 1 5 9 】

洗浄後、ろ液に重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0 . 0 6 g 及び 3 , 5 - t - ジブチル - 4 - ヒドロキシトルエン 0 . 2 g を加えた後、4 5 にセットしたウォーターバスとロータリーエバポレーターを用いて濃縮しながらメタノールを留去することにより、下記式 ( A 1 )

【 0 1 6 0 】

【 化 1 0 】



30

( 式中、 P F P E はパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、 1 分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均 1 9 個、パーフルオロエチレン基が平均 1 9 個である。 )

で表されるポリ ( パーフルオロアルキレンエーテル ) 鎖とその両末端にスチリル基を有するラジカル重合性不飽和単量体 ( X 1 ) を得た。

【 0 1 6 1 】

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒としてプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 0 0 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 1 0 5 に昇温した。次いで、ラジカル重合性不飽和単量体 ( X 1 ) 2 0 g、ポリエチレングリコールモノアクリレート ( エチレン鎖の繰返し数 9 ) 4 0 g とメタクリル酸 4 0 g とをプロピレングリコールモノメチルエーテル 1 5 0 質量部に溶解した溶液と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 1 5 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 5 0 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 1 0 5 に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 0 5 で 1 0 時間攪拌することによって、重合体 ( P - 1 ) の溶液を得た。

40

【 0 1 6 2 】

50

次いで、上記で得られた重合体 (P - 1) の溶液を固形分が 60 % になるよう調整し、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0.1 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始し、昇温して 80 °C に到達した時点で 4 - ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテルを 39 g と触媒としてトリフェニルホスフィン 0.4 g を仕込み、更に 110 °C まで昇温を続け、110 °C にて 10 時間攪拌することによって、重合体 (P - 2) の溶液を得た。

#### 【0163】

重合体 (P - 2) の溶液から溶媒の一部を減圧留去し、重合体 (P - 2) の 90 % 溶液を得た。この重合体 (P - 2) の重量平均分子量 (M<sub>n</sub>) は 6,400 で、酸価は 95 mg KOH / g であった。次いで、重合体 (P - 2) の 90 % 溶液 10 g にジメチルエタノールアミン 1.5 g (1.0 当量) と水 15 g を加え、25 °C にて 1 時間攪拌した後、更に水で希釈し、本発明の含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 (A1) を 20 % 含有する水溶液を得た。

#### 【0164】

比較例 1 (比較対象用含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂)

攪拌装置、温度計、冷却管、滴下装置を備えたガラスフラスコに、溶媒として 1,3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 73.1 g を仕込み、窒素気流下にて攪拌しながら 105 °C に昇温した。次いで、ラジカル重合性不飽和単量体 (X1) 41.8 g と、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 80 g と、ラジカル重合開始剤として t - ブチルペルオキシ - 2 - エチルヘキサノエート 18.3 g を 1,3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン 153.1 g に溶解した重合開始剤溶液との 3 種類の滴下液をそれぞれ別々の滴下装置にセットし、フラスコ内を 105 °C に保ちながら同時に 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、105 °C で 10 時間攪拌することによって、重合体 (P' - 1) の溶液を得た。

#### 【0165】

次いで、上記で得られた重合体 (P' - 1) の溶液に、重合禁止剤として p - メトキシフェノール 0.08 g 及びウレタン化触媒としてオクチル酸錫 0.06 g を仕込み、空気気流下で攪拌を開始して 60 °C に保ちながら、2 - アクリロイルオキシエチルイソシアネート 85 g を 1 時間かけて滴下した。滴下終了後、60 °C で 1 時間攪拌した後、80 °C に昇温して 5 時間攪拌することにより反応を行い、IR スペクトル測定によりイソシアネート基の吸収ピークの消失を確認した。次いで、反応溶液中に生成した固形物をろ過で除去した後、溶媒の一部を減圧留去し、比較対象用含フッ素活性エネルギー硬化型樹脂 (1') を 50 % 含有する 1,3 - ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン溶液を得た。比較対象用含フッ素活性エネルギー硬化型樹脂 (1') の重量平均分子量は 3,300 であった。

#### 【0166】

比較例 2 (比較対象用含フッ素非活性エネルギー硬化型樹脂)

重合体 (P - 1) の溶液 10 g にジメチルエタノールアミン 1.5 g を加え、25 °C にて 1 時間攪拌した後、更に水で希釈し、比較対象用含フッ素非活性エネルギー硬化型樹脂 (2') を 20 % 含有する水溶液を得た。

#### 【0167】

実施例 2 (活性エネルギー線硬化型樹脂組成物)

活性エネルギー硬化型親水性樹脂の水溶液 (B1) 100 部と光重合開始剤としてチバスペシャリティーケミカルズ社製「イルガキュア 500」1.6 とを混合し溶解させて、活性エネルギー線硬化性組成物のベース組成物を得た。

#### 【0168】

このベース組成物 100 部に、含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂 (1) を樹脂分として 1 部となる量を加えて混合し、本発明の活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 (1) を得た。次いで、この活性エネルギー線硬化型樹脂組成物 (1) をアプリケーションにて乾燥後の膜厚が 20 μm となるようにガラス基板に塗布し、これを 25 °C の乾燥機に 10 分間入れた後、80 °C の乾燥機に 10 分間入れて媒体を揮発させ乾燥塗膜を得た。

#### 【0169】

次に、乾燥塗膜に紫外線硬化装置（空気雰囲気下、高圧水銀灯、紫外線照射量  $8 \text{ kJ/m}^2$ ）で紫外線（UV）を照射して硬化させ、硬化塗膜を得た。得られた硬化塗膜のレベリング性、防汚性を下記方法に従って評価した。評価結果を第1表に示す。

【0170】

・硬化塗膜のレベリング性の評価方法

硬化塗膜を目視で観察し、下記基準に従って硬化塗膜のレベリング性を評価した。

【0171】

<レベリング性の評価基準>

A：塗膜が平滑でムラが見られないもの

B：塗膜にわずかにムラが見られるもの

C：ムラがひどく、成膜が出来ないもの

10

【0172】

・硬化塗膜の防汚性の評価方法

硬化塗膜の水及びn-ドデカンの接触角と汚れ付着防止性を下記方法に従って評価した。

<水及びn-ドデカンの接触角の測定>

接触角測定装置（協和界面科学株式会社製「MODEL DM-701」）を用いて、水及びn-ドデカンの接触角を測定した。

【0173】

<汚れ付着防止性の評価>

硬化塗膜の表面に、フェルトペン（寺西化学工業株式会社製「マジックインキ大型青色」）で線を描き、その青色インクの付着状態を目視で観察することで汚れ付着防止性の評価を行った。なお、評価基準は下記の通りである。

A：防汚性が最も良好で、インクが玉状にはじくもの。

B：インクが玉状にはじかないものの、線状のはじきが生じ、線幅がフェルトペンのペン先の幅の50%未満であるもの。

C：インクの線状のはじきが生じ、線幅がフェルトペンのペン先の幅の50%以上100%未満であるもの。

D：インクがまったくはじかず、表面にきれいに線が描けてしまうもの。

20

【0174】

比較例3（比較対象用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物）

含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（1）のかわりに比較対象用含フッ素活性エネルギー硬化型樹脂（1'）を用いた以外は実施例2と同様にして比較対象用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物（1'）を得た。これを用いて硬化塗膜を作製し、実施例2と同様の評価を行い、その結果を第1表に示す。

30

【0175】

比較例4（同上）

含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂（1）のかわりに比較対象用含フッ素非活性エネルギー硬化型樹脂（2'）を用いた以外は実施例2と同様にして比較対象用活性エネルギー線非硬化型樹脂組成物（2'）を得た。これを用いて硬化塗膜を作製し、実施例2と同様の評価を行い、その結果を第1表に示す。

40

【0176】

比較例5（同上）

活性エネルギー線硬化型樹脂組成物（1）のかわりに、実施例2で用いたベース組成物100部を用いた以外は実施例2と同様にして比較対象用活性エネルギー線硬化型樹脂組成物（3'）を得た。これを用いて硬化塗膜を作製し、実施例2と同様の評価を行い、その結果を第1表に示す。

【0177】

【表 1】

第 1 表

		実施例	比較例		
活性エネルギー線硬化型樹脂組成物		2	3	4	5
含有する含フッ素活性エネルギー線硬化型樹脂		(1)	(1')	(2')	なし
レベリング性		A	C	A	B
接触角	水	99	測定不可	98	75
	n-ブタン	44	測定不可	42	9
汚れ付着防止性		A	測定不可	C	D

【 0 1 7 8 】

第 1 表の脚注

測定不可：均一な塗膜ができなかったため、測定できなかった。

---

フロントページの続き

(72)発明者 高野 啓

日本国千葉縣市原市八幡海岸通12番地 D I C株式会社 千葉工場内

合議体

審判長 佐藤 健史

審判官 大熊 幸治

審判官 安田 周史

(56)参考文献 特開2002-80547(JP,A)

国際公開第2009/133770(WO,A1)

国際公開第2011/122391(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C08F251/00-297/08

B01F 17/00- 17/56