

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 7 日(07.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/074064 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/30 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/077824
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 1 日(01.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-268866 2010 年 12 月 1 日(01.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三崎 朋子 (MISAKI, Tomoko) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 原口 将幸 (HARAGUCHI, Masayuki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 松山 元信 (MATSUYAMA, Motonobu) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP). 小澤 雅昭 (OZAWA, Masaaki) [JP/JP]; 〒2748507 千葉県船橋市坪井西二丁目 1 〇 番 1 号 日産化学工業株式会社 物質科学研究所内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 萼 経夫, 外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORINE-CONTAINING HYPERBRANCHED POLYMER, AND PHOTO-CATIONICALLY POLYMERIZABLE COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む光カチオン重合性組成物

(57) Abstract: [Problem] To provide a surface modifier capable of being fixed in a cured product and enabling simple surface modification without the loss of conventional characteristics, such as transparency, of the cured products of photo-cationically polymerizable resins, and a photo-cationically polymerizable composition containing the surface modifier. [Solution] A fluorine-containing hyperbranched polymer, a surface modifier for a photo-cationically polymerizable resin comprising the hyperbranched polymer, a photo-cationically polymerizable resin composition and a cured product obtained therefrom, said hyperbranched polymer being obtained by polymerizing monomer (A), monomer (B), and monomer (C) in the presence of polymerization initiator (D), said polymer initiator (D) being present in an amount of 5-200 mol% relative to the number of moles of said monomer (A). Monomer (A) has at least two radically polymerizable double bonds per molecule, monomer (B) has a fluoroalkyl group and at least one radically polymerizable double bond per molecule, and monomer (C) has at least one radically polymerizable double bond and at least one photo-cationically polymerizable group selected from the group comprising a cycloaliphatic epoxy group and an oxetanyl group per molecule.

(57) 要約: 【課題】透明性などの光カチオン重合性樹脂硬化物の本来の特徴を失わず、硬化物中で固定化され、しかも簡便に表面改質することができる表面改質剤、及びそれを含む光カチオン重合性組成物を提供すること。【解決手段】分子内に 2 個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマー A と、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー B と、分子内に脂環式エポキシ基及びオキシタニル基からなる群から選ばれる少なくとも 1 個の光カチオン重合性基及び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A のモル数に対して、5 乃至 200 モル%量の重合開始剤 D の存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマー及び該高分岐ポリマーからなる光カチオン重合性樹脂の表面改質剤、並びに光カチオン重合性樹脂組成物及びそれより得られる硬化物。

WO 2012/074064 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素高分岐ポリマー及びそれを含む光カチオン重合性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光カチオン重合性基含有含フッ素高分岐ポリマー、該高分岐ポリマーを添加した光カチオン重合性組成物、及び該光カチオン重合性組成物から得られる表面改質された硬化物に関する。

背景技術

[0002] ポリマー（高分子）材料は、近年、多分野でますます利用されている。それに伴い、それぞれの分野に応じて、マトリクスとしてのポリマーの性状とともに、その表面や界面の特性が重要となっている。例えば、表面エネルギーの低いフッ素系化合物を表面改質剤として用いることにより、撥水撥油性、防汚性、非粘着性、剥離性、離型性、滑り性、耐磨耗性、反射防止特性、耐薬品性などの表面・界面制御に関する特性の向上が期待され、種々提案されている。

[0003] これらポリマー材料の一つであるエポキシ樹脂をはじめとする光カチオン重合性樹脂は、紫外線等の光照射により重合性官能基が重合反応を生じて三次元的に架橋する樹脂である。

この光カチオン重合性樹脂は無溶剤での硬化が可能であり、加えて重合時に酸素の影響を受けないことから、空気存在下での硬化が可能である。更に硬化に必要なエネルギーも低いため、産業面、環境面の双方の面から有用な樹脂といえる。

また、この硬化物は優れた接着性・耐薬品性・耐熱性及び電気絶縁性に富み、塗料・電気絶縁体・接着剤等様々な分野で用いられている。加えて、透明度が高いという特徴も有しており、発光ダイオードを始めとするオプトエレクトロニクス用透明絶縁封止剤など、高い透明性が要求される光学分野でも多く用いられている。

[0004] これら光カチオン重合性樹脂の表面改質方法として、同一分子内にフルオロアルキル基とエポキシ基等の硬化反応性基とを含むノボラック樹脂を、ウレタンアクリレート樹脂や、エポキシ樹脂などの光カチオン重合性樹脂へ添加し、その硬化物の表面に防汚性を付与する方法が開示されている（特許文献1）。

また、アクリル・エポキシ樹脂を材料とした光学用途の熱硬化性単体樹脂レンズに、フッ素系高分子膜単層膜コーティングする方法が開示されている（特許文献2）。

一方、ポリマーの表面改質方法の一つとして、線状ポリマーからなるマトリクスポリマーに分岐ポリマーを添加し、該分岐ポリマーを該マトリクスポリマー表面に濃縮させる方法が知られている（特許文献3）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2008／146681号パンフレット

特許文献2：特開2010-224315号公報

特許文献3：国際公開第2007／049608号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 上述の通り、含フッ素ポリマーによる光カチオン重合性樹脂の表面改質は種々提案されているが、例えば特許文献1には、光カチオン重合性樹脂硬化物の大きな特徴である透明性について何ら言及されていない。また、特許文献2の方法では、基材となる樹脂の硬化後に別途表面コーティングする必要があり、工程が煩雑となり工業的に不利であった。

すなわち、透明性などの光カチオン重合性樹脂硬化物の本来の特徴を失わず、硬化物中で固定化され、しかも簡便に表面改質することができる表面改質剤、及びそれを含む光カチオン重合性組成物が求められていた。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討した結果、高分岐ポリマーにフルオロアルキル基を導入するとともに脂環式エポキシ基又はオキセタニル基を導入することにより得られる含フッ素高分岐ポリマーを光カチオン重合性樹脂の表面改質剤として採用することにより、有機溶媒に対する溶解性に優れるだけでなく、マトリクス樹脂である光カチオン重合性樹脂に対する混合・分散性に優れ、マトリクス樹脂中で凝集を起こさず、表面改質性に優れた高い透明性を有する硬化物が得られることを見出し、本発明を完成させた。

[0008] すなわち、本発明は、第1観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第2観点として、前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第1観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第3観点として、前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、第2観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第4観点として、前記モノマーAが脂環式ジ（メタ）アクリレートである、第3観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第5観点として、前記モノマーAがトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、第4観点到記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

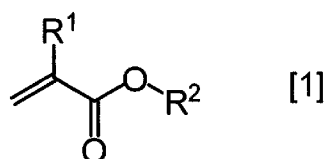
第6観点として、前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モ

ノマーBを用いて得られる、第1観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第7観点として、前記モノマーBが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第6観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第8観点として、前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、第7観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

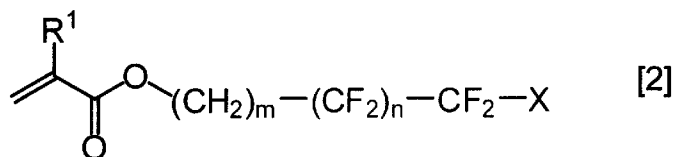
〔化1〕



（式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2乃至12のフルオロアルキル基を表す。）

第9観点として、前記モノマーBが下記式〔2〕で表される化合物である、第8観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

〔化2〕



（式中、 R^1 は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、 X は水素原子又はフッ素原子を表し、 m は1又は2を表し、 n は0乃至5の整数を表す。）

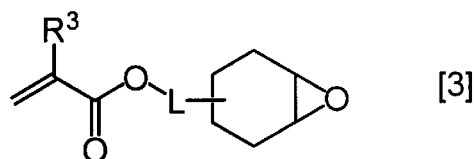
第10観点として、前記モノマーAに対して10乃至300モル%量の前記モノマーCを用いて得られる、第1観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第11観点として、前記モノマーCが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、第10観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第12観点として、前記モノマーCが下記式〔3〕で表される化合物であ

る、第 1 1 観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

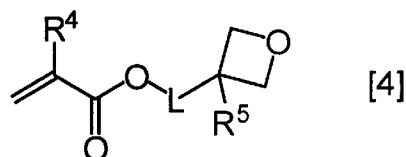
[化3]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、Lは単結合、又はエーテル結合もしくはエステル結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 6 のアルキレン基を表す。)

第 1 3 観点として、前記モノマー C が下記式 [4] で表される化合物である、第 1 1 観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

[化4]



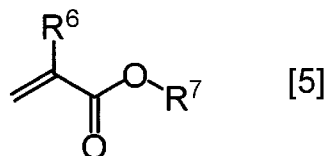
(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は水素原子又は炭素原子数 1 乃至 6 のアルキル基を表し、Lは単結合、又はエーテル結合もしくはエステル結合を含んでもよい炭素原子数 1 乃至 6 のアルキレン基を表す。)

第 1 4 観点として、前記重合開始剤 D がアゾ系重合開始剤である、第 1 観点乃至第 1 3 観点のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 5 観点として、前記重合開始剤 D がジメチル 1, 1' -アゾビス (1 -シクロヘキサンカルボキシレート) である、第 1 4 観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

第 1 6 観点として、さらに、前記モノマー A のモル数に対して 5 乃至 30 モル%量の下記式 [5] で表されるモノマー E を共重合させることにより得られる、第 1 4 観点に記載の含フッ素高分岐ポリマーに関する。

[化5]



[5]

(式中、 R^6 は水素原子又はメチル基を表し、 R^7 は炭素原子数6乃至30のアルキル基又は炭素原子数3乃至30の脂環基を表す。)

第17観点として、第1観点乃至第16観点のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーからなる、光カチオン重合性樹脂の表面改質剤に関する。

第18観点として、(a)第1観点乃至第16観点のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー、及び(b)光カチオン重合性樹脂プレポリマーを含む、光カチオン重合性樹脂組成物に関する。

第19観点として、前記(b)プレポリマーの質量に対して0.001乃至20質量%の前記(a)含フッ素高分岐ポリマーを含む、第18観点に記載の樹脂組成物に関する。

第20観点として、前記(b)プレポリマーが脂環式エポキシ基を少なくとも1つ有する化合物である、第19観点に記載の樹脂組成物に関する。

第21観点として、さらに(c)光酸発生剤を含む、第18観点に記載の樹脂組成物に関する。

第22観点として、前記(b)プレポリマーの質量に対して0.05乃至30質量%の前記(c)光酸発生剤を含む、第21観点に記載の樹脂組成物に関する。

第23観点として、第18観点乃至第22観点のうち何れか一項に記載の樹脂組成物より得られる硬化物に関する。

第24観点として、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及

び少なくとも 1 個のラジカル重合性二重結合を有するモノマー C とを、該モノマー A のモル数に対して、5 乃至 200 モル%量の重合開始剤 D の存在下で重合させることを特徴とする、含フッ素高分岐ポリマーの製造方法に関する。

発明の効果

[0009] 本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、積極的に枝分かれ構造を導入しているため、線状高分子と比較して分子間の絡み合いが少なく、微粒子的挙動を示し、有機溶媒に対する溶解性及び樹脂に対する分散性が高い。このため本発明の含フッ素高分岐ポリマーを、光カチオン重合性樹脂組成物等に配合し、硬化物を作成する際、微粒子状の該高分岐ポリマーは界面（硬化物表面）に容易に移動して、樹脂表面に剥離性、撥水撥油性、防汚性等の活性を付与しやすい。また、本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、分子内に光カチオン重合性基を有することにより、マトリクス樹脂として光カチオン重合性樹脂を選択した場合、該樹脂の硬化時に固定化されることとなり、樹脂表面に付与した活性を固定化することができる。しかも本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、マトリクスである樹脂との混合・分散性が高く、樹脂中で凝集等を起こさずに混合・分散が可能であり、透明性に優れた硬化物を製造できる。

従って、本発明の含フッ素高分岐ポリマーを光カチオン重合性組成物に少量添加することで、簡便にかつ長期に渡って光カチオン重合性樹脂硬化物表面を改質することができ、しかも透明性に優れた硬化物とすることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図 1 は、実施例 1 で製造した高分岐ポリマー 1 の¹H NMR スペクトルを示す図である。

[図2]図 2 は、実施例 1 で製造した高分岐ポリマー 1 の¹³C NMR スペクトルを示す図である。

[図3]図 3 は、実施例 2 で製造した高分岐ポリマー 2 の¹H NMR スペクトルを示す図である。

[図4]図4は、実施例2で製造した高分岐ポリマー2の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図5]図5は、実施例3で製造した高分岐ポリマー3の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図6]図6は、実施例3で製造した高分岐ポリマー3の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図7]図7は、実施例4で製造した高分岐ポリマー4の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図8]図8は、実施例4で製造した高分岐ポリマー4の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図9]図9は、実施例5で製造した高分岐ポリマー5の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図10]図10は、実施例5で製造した高分岐ポリマー5の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図11]図11は、比較例1で製造した高分岐ポリマー6の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図12]図12は、比較例1で製造した高分岐ポリマー6の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図13]図13は、比較例2で製造した高分岐ポリマー7の ^1H NMRスペクトルを示す図である。

[図14]図14は、比較例2で製造した高分岐ポリマー7の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図15]図15は、実施例18で製造した高分岐ポリマー8の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図16]図16は、実施例19で製造した高分岐ポリマー9の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図17]図17は、実施例20で製造した高分岐ポリマー10の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図18]図18は、実施例21で製造した高分岐ポリマー11の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図19]図19は、実施例22で製造した高分岐ポリマー12の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図20]図20は、実施例23で製造した高分岐ポリマー13の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

[図21]図21は、実施例24で製造した高分岐ポリマー14の ^{13}C NMRスペクトルを示す図である。

発明を実施するための形態

[0011] <含フッ素高分岐ポリマー>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCと、所望により後述するモノマーEとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られるポリマーである。また本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、いわゆる開始剤断片組込み型含フッ素高分岐ポリマーであり、その末端に重合に使用した重合開始剤Dの断片を有している。

[0012] [モノマーA]

本発明において、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAは、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特にジビニル化合物又はジ(メタ)アクリレート化合物であることが好ましい。なお、本発明では(メタ)アクリレート化合物とは、アクリレート化合物とメタクリレート化合物の両方をいう。例えば(メタ)アクリル酸は、アクリル酸とメタクリル酸をいう。

[0013] このようなモノマーAとしては、例えば、以下の(A1)乃至(A7)に

示した有機化合物が例示される。

(A 1) ビニル系炭化水素：

(A 1-1) 脂肪族ビニル系炭化水素類；イソプレン、ブタジエン、3-メチル-1, 2-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 2-ポリブタジエン、ペンタジエン、ヘキサジエン、オクタジエン等

(A 1-2) 脂環式ビニル系炭化水素；シクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、シクロオクタジエン、ノルボルナジエン等

(A 1-3) 芳香族ビニル系炭化水素；ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、トリビニルベンゼン、ジビニルビフェニル、ジビニルナフタレン、ジビニルフルオレン、ジビニルカルバゾール、ジビニルピリジン等

(A 2) ビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル、ビニルケトン：

(A 2-1) ビニルエステル；アジピン酸ジビニル、マレイン酸ジビニル、フタル酸ジビニル、イソフタル酸ジビニル、イタコン酸ジビニル、ビニル（メタ）アクリレート等

(A 2-2) アリルエステル；マレイン酸ジアリル、フタル酸ジアリル、イソフタル酸ジアリル、アジピン酸ジアリル、アリル（メタ）アクリレート等

(A 2-3) ビニルエーテル；ジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル等

(A 2-4) アリルエーテル；ジアリルエーテル、ジアリルオキシエタン、トリアリルオキシエタン、テトラアリルオキシエタン、テトラアリルオキシプロパン、テトラアリルオキシブタン、テトラメタリルオキシエタン等

(A 2-5) ビニルケトン；ジビニルケトン、ジアリルケトン等

(A 3) （メタ）アクリル酸エステル：

エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ

(メタ) アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ (メタ) アクリレート、グリセロールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、アルコキシチタントリ (メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 10-デカンジオールジ (メタ) アクリレート、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{2, 6}] デカンジメタノールジ (メタ) アクリレート、ジオキサングリコールジ (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシー-1-アクリロイルオキシ-3-メタクリロイルオキシプロパン、2-ヒドロキシー-1, 3-ジ (メタ) アクリロイルオキシプロパン、9, 9-ビス [4- (2- (メタ) アクリロイルオキシエトキシ) フェニル] フルオレン、ウンデシレノキシエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ビス [4- (メタ) アクリロイルチオフェニル] スルフィド、ビス [2- (メタ) アクリロイルチオエチル] スルフィド、1, 3-アダマンタンジオールジ (メタ) アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ (メタ) アクリレート等

(A 4) ポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物：

ポリエチレングリコール (分子量 300) ジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコール (分子量 500) ジ (メタ) アクリレート等

(A 5) 含窒素ビニル系化合物：

ジアリルアミン、ジアリルイソシアヌレート、ジアリルシアヌレート、メレンビス (メタ) アクリルアミド、ビスマレイミド等

(A 6) 含ケイ素ビニル系化合物：

ジメチルジビニルシラン、ジビニルメチルフェニルシラン、ジフェニルジビニルシラン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシラザン、1, 3-ジビニル-1, 1, 3, 3-テトラフェニルジシラザン、ジエトキシジビニルシラン等

(A 7) 含フッ素ビニル系化合物：

1, 4-ジビニルパーフルオロブタン、1, 4-ジビニルオクタフルオロブ

タン、1, 6-ジビニルパーフルオロヘキサン、1, 6-ジビニルドデカフルオロヘキサン、1, 8-ジビニルパーフルオロオクタン、1, 8-ジビニルヘキサデカフルオロオクタン等

[0014] これらのうち好ましいものは、上記 (A 1-3) 群の芳香族ビニル系炭化水素化合物、(A 2) 群のビニルエステル、アリルエステル、ビニルエーテル、アリルエーテル及びビニルケトン、(A 3) 群の(メタ)アクリル酸エステル、(A 4) 群のポリアルキレングリコール鎖を有するビニル系化合物、並びに(A 5) 群の含窒素ビニル系化合物である。特に好ましいのは、(A 1-3) 群に属するジビニルベンゼン、(A 2) 群に属するフタル酸ジアリル、(A 3) 群に属するエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1, 3-アダマンタンジメタノールジ(メタ)アクリレート、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレート並びに(A 5) 群に属するメチレンビス(メタ)アクリルアミドである。これらの中でもジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート及びトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレートが好ましく、特にトリシクロ[5. 2. 1. 0^{2, 6}]デカンジメタノールジ(メタ)アクリレートがより好ましい。

[0015] [モノマーB]

本発明において、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBは、好ましくはビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特に前記式[1]で表される化合物が好ましく、より好ましくは式[2]で表される化合物であることが望ましい。

[0016] このようなモノマーBとしては、例えば2, 2, 2-トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロブチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロヘキシル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロオクチル)エチル(メタ)アクリレート、2-(パーフルオロデ

シル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-3-メチルブチル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) エチル (メタ) アクリレート、2- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) エチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-テトラフルオロプロピル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 5 H-オクタフルオロペンチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 7 H-ドデカフルオロヘプチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 9 H-ヘキサデカフルオロノニル (メタ) アクリレート、1 H-1- (トリフルオロメチル) トリフルオロエチル (メタ) アクリレート、1 H, 1 H, 3 H-ヘキサフルオロブチル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-3-メチルブチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、3- (パーフルオロ-5-メチルヘキシル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、及び3- (パーフルオロ-7-メチルオクチル) -2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート等が挙げられる。

[0017] 本発明において、モノマーBの使用量は、反応性やフルオロアルキル基由来の表面改質効果の観点から、前記モノマーAの使用モル数に対して5乃至300モル%、特に10乃至150モル%、さらに好ましくは20乃至100モル%の量で使用する事が好ましい。

[0018] [モノマーC]

本発明において、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCは、好ましくはビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有することが好ましく、特に前記式[3]で表される化合物又は式[4]で表される化合物であることが望ましい。

[0019] このようなモノマーCとしては、光カチオン重合性基として、2, 3-エポキシシクロペンチル基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、3, 4-エポキシ-1-ヒドロキシシクロヘキシル基、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル基などの脂環式エポキシ基；3-オキセタニル基、3-メチル-3-オキセタニル基、3-エチル-3-オキセタニル基などのオキセタニル基等を有する化合物が挙げられる。

特に前記式〔3〕で表される化合物としては、2, 3-エポキシシクロペンチルメチル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチル（メタ）アクリレート、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

また前記式〔4〕で表される化合物としては、（3-メチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）（メタ）アクリレート、（オキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0020] 本発明において、モノマーCの使用量は、反応性や光カチオン硬化性樹脂への分散性の観点から、前記モノマーAの使用モル数に対して10乃至300モル%、特に20乃至200モル%、さらに好ましくは30乃至150モル%の量で使用する事が好ましい。

[0021] 〔重合開始剤D〕

本発明における重合開始剤Dとしては、好ましくはアゾ系重合開始剤が用いられる。アゾ系重合開始剤としては、例えば以下の（1）～（6）に示す化合物を挙げることができる。

（1）アゾニトリル化合物：

2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル

)、1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2-(カルバモイルアゾ)イソブチロニトリル等;

(2) アゾアミド化合物:

2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)等;

(3) 環状アゾアミジン化合物:

2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジスルフェートジヒドレート、2, 2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2, 2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)ジヒドロクロリド等;

(4) アゾアミジン化合物:

2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]テトラヒドレート等;

(5) その他:

2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル、4, 4'-アゾビス(4-シアノバレリン酸)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)、1, 1'-アゾビス(1-アセトキシ-1-フェニルエタン)、ジメチル1,

1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)等。

(6) フルオルアルキル基含有アゾ系重合開始剤

4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロメチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロブチル)エチル)、4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸2-(パーフルオロヘキシル)エチル)等。

[0022] 上記アゾ系重合開始剤の中でも、光カチオン硬化性樹脂への分散性の観点から、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル又はジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)が好ましく、特にジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)が好ましい。

[0023] 前記重合開始剤Dは、前記モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%の量で使用され、好ましくは20乃至200モル%、より好ましくは20乃至100モル%の量で使用される。

[0024] [モノマーE]

本発明の含フッ素高分岐ポリマーにおいて、前述のモノマーA、モノマーB及びモノマーCに加えて、モノマーEとして前記式[5]で表される化合物、すなわち、分子内に炭素原子数6乃至30のアルキル基若しくは炭素原子数3乃至30の脂環基及び(メタ)アクリル基を有するモノマーを含んでもよい。モノマーEを含むことにより、本発明の含フッ素高分岐ポリマーを含む樹脂組成物から得られる塗膜により優れた離型性などの表面改質性を付与することができる。

[0025] 前記炭素原子数6〜30のアルキル基としては、ヘキシル基、エチルヘキシル基、3, 5, 5-トリメチルヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、デシル基、イソデシル基、ウンデシル基、ラウリル基、トリデシル基、ミリスチル基、パルミチル基、ステアリル基、イソステアリル基、アラキル基、ベヘニル基、リグノセリル基、

セロトイル基、モンタニル基、メリッシル基等が挙げられる。

そのなかでも、アルキル基の炭素原子数は、表面改質効果の観点から、好ましくは10乃至30であり、より好ましくは16乃至24である。

[0026] 前記炭素原子数3乃至30の脂環基としては、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、4-tert-ブチルシクロヘキシル基、イソボルニル基、ノルボルネニル基、メンシル基、アダマンチル基、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカニル基等が挙げられる。

そのなかでも、表面改質効果の観点から、好ましくは炭素原子数3乃至14の脂環基であり、より好ましくは炭素原子数6乃至12の脂環基である。

[0027] このようなモノマーEとしては、例えばヘキシル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、3,5,5-トリメチルヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、2-オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（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、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、シクロプロピル（メタ）アクリレート、シクロブチル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（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、ノルボルネン（メタ）アクリレート、メンシル（メタ）アクリレート、アダマンタン（メタ）アクリレート、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらモノマーEは単独で使用してもよいし、2種類以上を併用しても構わない。

[0028] 本発明において、モノマーEの使用量は、反応性や表面改質効果の観点から、好ましくは前記モノマーAの使用モル数に対して5乃至300モル%、特に10乃至150モル%の量で使用する事が好ましい。

[0029] <含フッ素高分岐ポリマーの製造方法>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、前述のモノマーA、モノマーB、モノマーC及び所望によりモノマーEを、該モノマーAに対して所定量の重合開始剤Dの存在下で重合させて得られ、該重合方法としては公知の方法、例えば溶液重合、分散重合、沈殿重合、及び塊状重合等が挙げられ、中でも溶液重合又は沈殿重合が好ましい。特に分子量制御の点から、有機溶媒中での溶液重合によって反応を実施することが好ましい。

なお、含フッ素高分岐ポリマーの製造方法も本発明の対象である。

[0030] このとき用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、テトラリン等の芳香族炭化水素系溶媒；*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、ミネラルスピリット、シクロヘキサン等の脂肪族又は脂環式炭化水素系溶媒；塩化メチル、臭化メチル、ヨウ化メチル、メチレンジクロライド、クロロホルム、四塩化炭素、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、オルトジクロロベンゼン等のハロゲン系溶媒；酢酸エチル、酢酸ブチル、メトキシブチルアセテート、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系又はエステルエーテル系溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のエーテル系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジ-*n*-ブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、エチレングリコール等のアルコール系溶媒；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド等のアミド系溶媒；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒；*N*-メチル-2-ピロリドン等の複素環式化合物系溶媒、並びにこれらの2種以上の混合溶媒が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、芳香族炭化水素系溶媒、ハロゲン系溶媒、エ

ステル系溶媒、エーテル系溶媒、ケトン系溶媒、アルコール系溶媒、アミド系溶媒等であり、特に好ましいものはベンゼン、トルエン、キシレン、オルトジクロロベンゼン、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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*tert*-ブタノール、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン等である。

[0031] 本発明の重合反応を有機溶媒の存在下で行う場合、前記モノマーAの1質量部に対する前記有機溶媒の質量は、通常5乃至120質量部であり、好ましくは10乃至110質量部である。

重合反応は常圧、加圧密閉下、又は減圧下で行われ、装置及び操作の簡便さから常圧下で行うのが好ましい。また、 N_2 等の不活性ガス雰囲気下で行うのが好ましい。

重合温度は、反応混合物の沸点以下であれば任意であるが、重合効率と分子量調節の点から、好ましくは50℃以上200℃以下であり、さらに好ましくは80℃以上150℃以下であり、80℃以上130℃以下がより好ましい。

反応時間は、反応温度や、モノマーA、モノマーB、モノマーC、モノマーE及び重合開始剤Dの種類及び割合、重合溶媒種等によって変動するものであるため一概には規定できないが、好ましくは30分以上720分以下、より好ましくは40分以上540分以下である。

重合反応の終了後、得られた含フッ素高分岐ポリマーを任意の方法で回収し、必要に応じて洗浄等の後処理を行なう。反応溶液から高分子を回収する方法としては、再沈殿等の方法が挙げられる。

[0032] 本発明の含フッ素高分岐ポリマーのゲル浸透クロマトグラフィーによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 (M_w) は、1,000乃至4

00, 000、好ましくは2, 000乃至200, 000である。

[0033] <表面改質剤及び光カチオン重合性樹脂組成物>

本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、光カチオン重合性樹脂の表面改質剤として有用であり、該表面改質剤も本発明の対象である。

そして、本発明は、前述の（a）含フッ素高分岐ポリマー、及び（b）光カチオン重合性樹脂プレポリマーを含む、光カチオン重合性樹脂組成物にも関する。

[0034] [（b）光カチオン重合性樹脂プレポリマー]

上記（b）光カチオン重合性樹脂プレポリマーとしては、光カチオン重合性の部位を分子内に一個以上、好ましくは2乃至10個有する化合物であれば特に制限はない。なお、本発明におけるプレポリマーの意味するところは、所謂高分子物質でない化合物であり、狭義の単量体化合物（モノマー）だけでなく、二量体、三量体、オリゴマーや反応性高分子をも包含するものである。

上記光カチオン重合性の部位を有する化合物としては、エポキシ環及びオキセタン環等の環状エーテル構造、ビニルエーテル構造及びビニルチオエーテル構造等を有する化合物が挙げられる。

これら化合物の中でも、脂環式エポキシ基を少なくとも1つ有する化合物、例えばエポキシシクロヘキサン環、エポキシシクロペンタン環等を少なくとも1つ有する化合物が好ましい。

[0035] このような（b）光カチオン重合性樹脂プレポリマーとしては、ビス（2, 3-エポキシシクロペンチル）エーテル、1, 2-ビス（2, 3-エポキシシクロペンチルオキシ）エタン、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル3', 4'-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ジ（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）ヘキサンジオエート、ジ（3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）ヘキサンジオエート、エチレンビス（3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、エタンジオールジ（3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル）エーテル、ビニ

ルシクロヘキセンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、2- (3, 4-エポキシシクロヘキシル-5, 5-スピロ-3, 4-エポキシ) シクロヘキサン-1, 3-ジオキサン、2, 2'-ビス (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、1, 2: 8, 9-ジオキシリモネン、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス (3-シクロヘキセニルメチル) 修飾 ε -カプロラクトン、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、3-(メタ) アリルオキシメチル-3-エチルオキセタン、(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチルベンゼン、4-フルオロ- [1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、4-メトキシ- [1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、[1-(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ) エチル] フェニルエーテル、イソブトキシメチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、イソボミルオキシエチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、イソボミル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-エチルヘキシル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、エチルジエチレングリコール (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンタジエン (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニルオキシエチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ジシクロペンテニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラヒドロフルフリル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、テトラブロモフェニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-テトラブロモフェノキシエチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリブロモフェニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-トリブロモフェノキシエチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシエチル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、2-ヒドロキシプロピル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ブトキシエチル (3-エチル-

3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタクロロフェニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ペンタブロモフェニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、ボルニル (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、トリメチレンオキシド、3, 3-ジメチルオキセタン、3, 3-ジクロロメチルオキセタン、3, 3-[1, 4-フェニレンビス(メチレンオキシメチレン)] ビス(3-エチルオキセタン)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、ビス[(1-エチル(3-オキセタニル)メチル)] エーテル等が挙げられる。

[0036] 本発明の光カチオン重合性樹脂組成物において、(a) 含フッ素高分岐ポリマー及び(b) 光カチオン重合性樹脂プレポリマーの配合量は以下のとおりである。すなわち、(b) プレポリマーの質量に対して、(a) 含フッ素高分岐ポリマーを好ましくは0.001質量%乃至20質量%、特に0.005質量%乃至15質量%、さらに好ましくは0.01質量%乃至10質量%であることが好ましい。

[0037] [(c) 光酸発生剤]

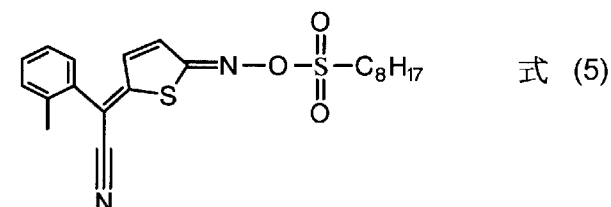
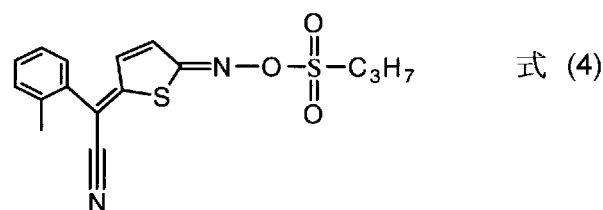
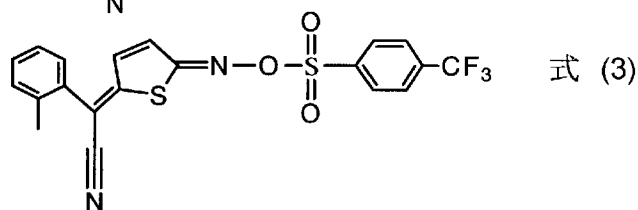
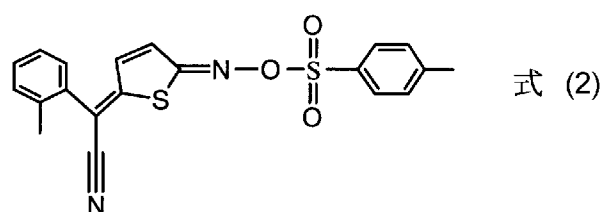
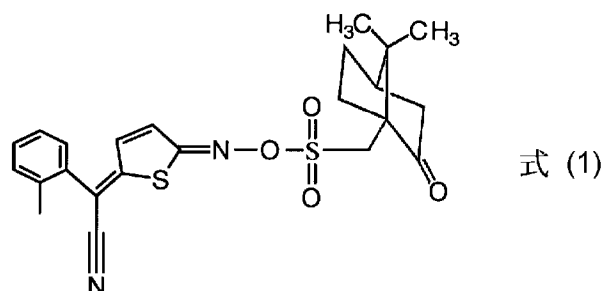
本発明の光カチオン重合性樹脂組成物には、さらに(c) 光酸発生剤を含み得る。

上記(c) 光酸発生剤としては、光照射により直接もしくは間接的に酸を発生するものであれば特に限定されず、例えばスルホン酸化合物及びその他のスルホン酸誘導体、ジアゾメタン化合物、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、ジスルホン系化合物、ニトロベンジル化合物、ベンゾイントシレート化合物、鉄アレーン錯体、ハロゲン含有トリアジン化合物、アセトフェノン誘導体化合物、及び、シアノ基含有オキシムスルホネート化合物などが挙げられる。従来知られ又は従来から使用されている光酸発生剤は、いずれも、特に限定されることなく、本発明において適用することができる。(c) 成分の光酸発生剤は、一種単独で用いてもよく、また二種以上を組合わせて用いてもよい。

[0038] 光酸発生剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。最も、これらの

化合物は極めて多数の適用可能な光酸発生剤の中の一例であり、当然それらに限定されるものではない。

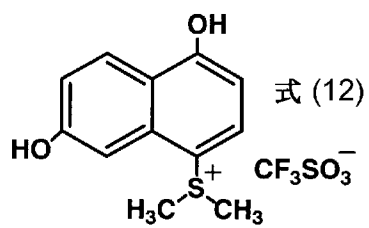
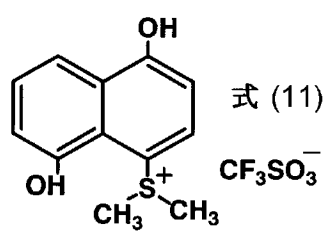
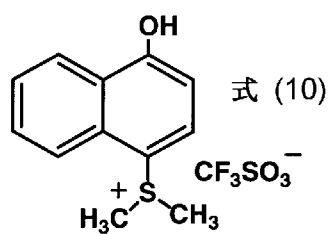
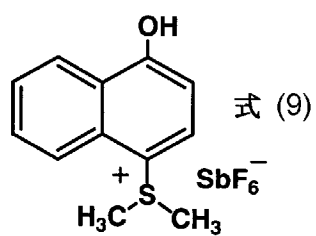
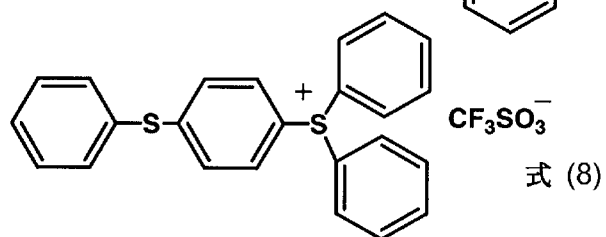
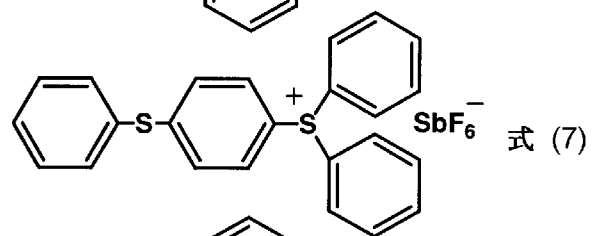
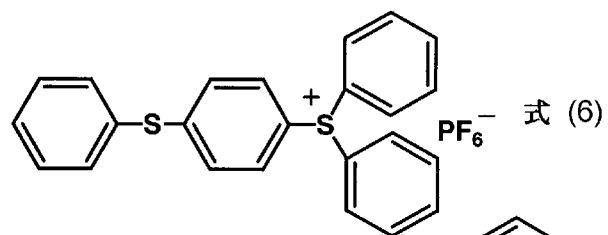
[化6]



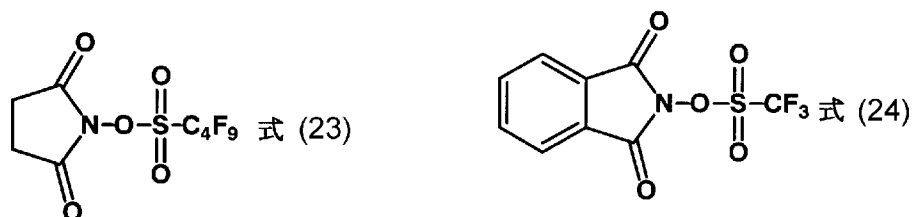
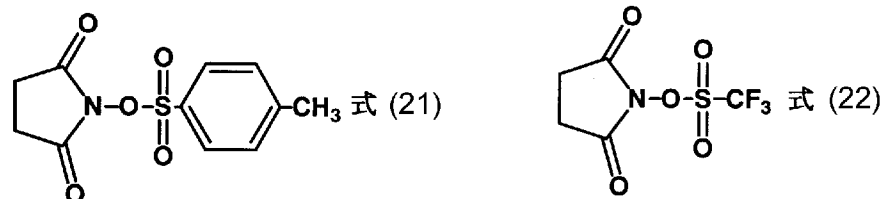
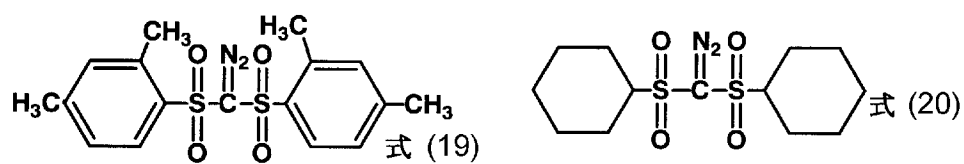
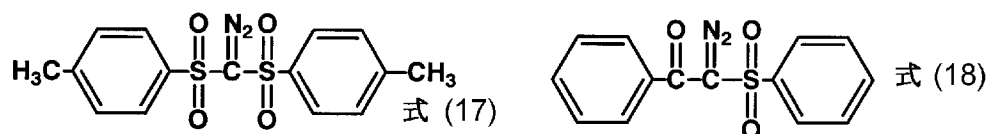
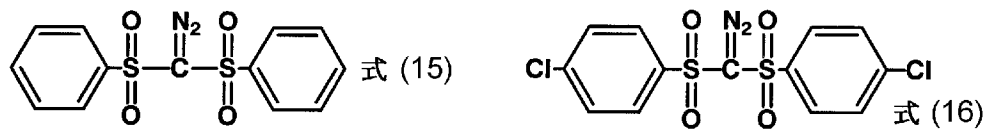
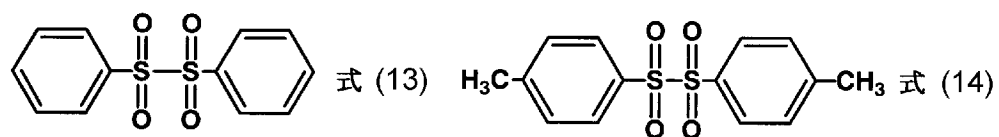
ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムメシレート、ジフェニルヨードニウムトシレート、ジフェニルヨードニウムブロミド、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス（

p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムメシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトシレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(p-tert-ブチルフェニル) ヨードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル) ヨードニウムクロリド、ビス(p-クロロフェニル) ヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムクロリド、トリフェニルスルホニウムブロミド、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリ(p-メトキシフェニル) スルホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル) スルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルホスホニウムクロリド、トリフェニルホスホニウムブロミド、トリ(p-メトキシフェニル) ホスホニウムテトラフルオロボレート、トリ(p-メトキシフェニル) ホスホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリ(p-エトキシフェニル) ホスホニウムテトラフルオロボレート、

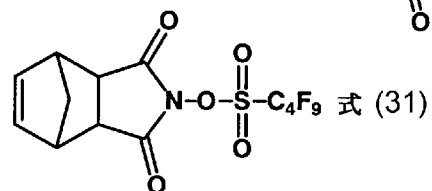
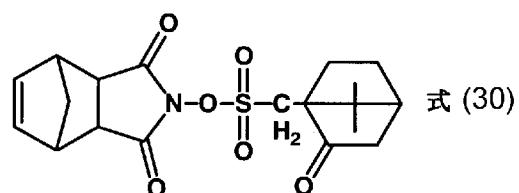
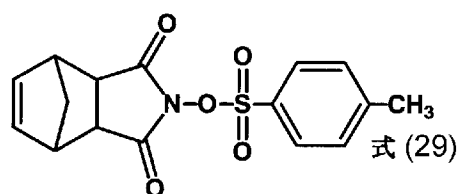
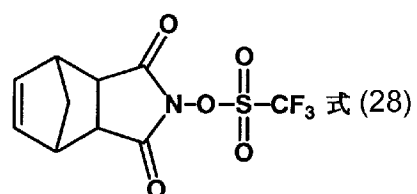
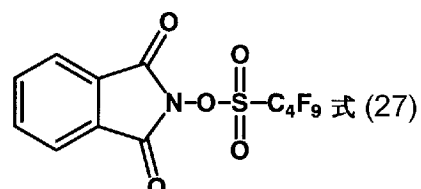
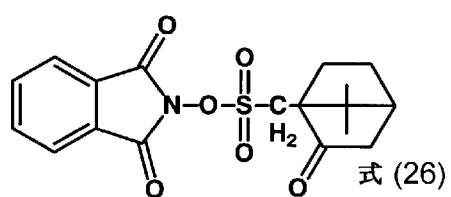
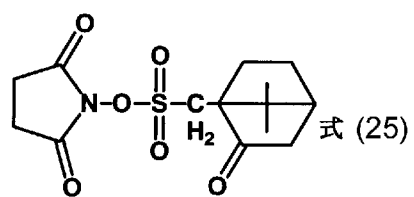
[化7]



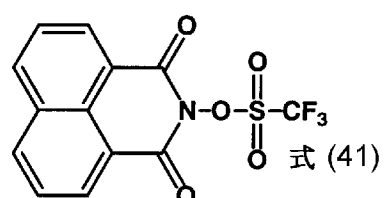
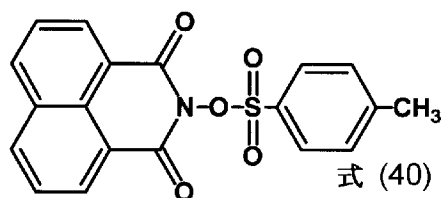
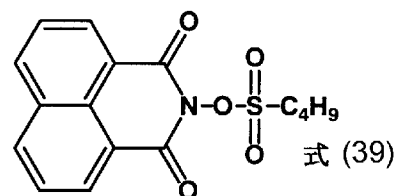
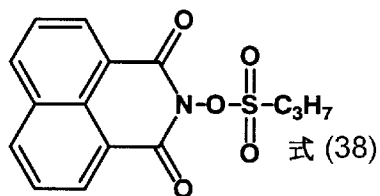
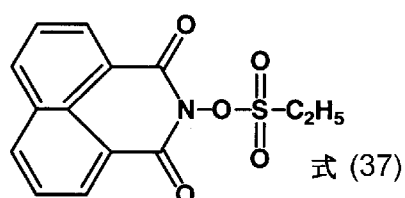
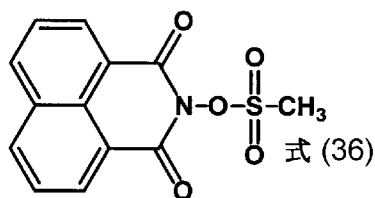
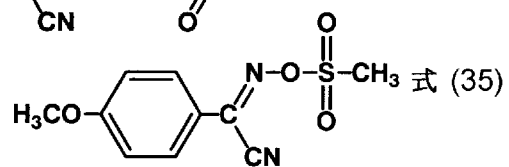
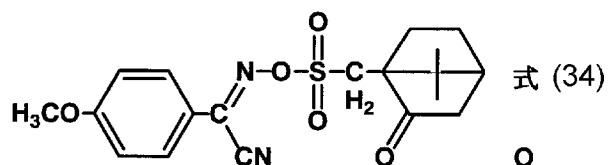
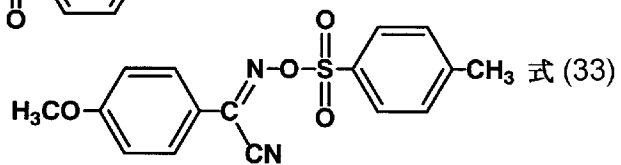
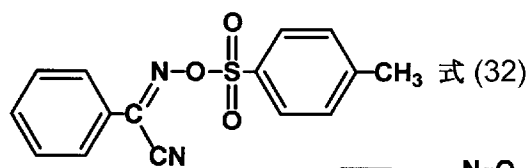
[化8]



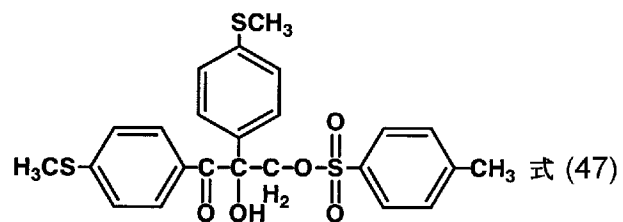
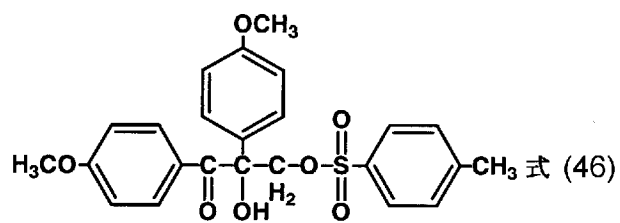
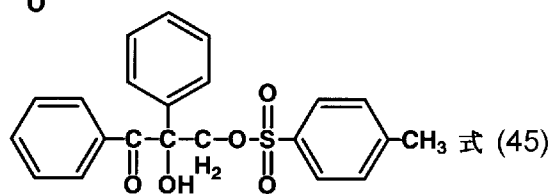
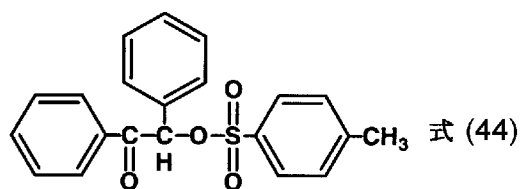
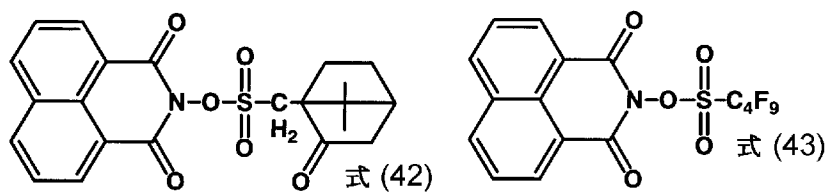
[化9]



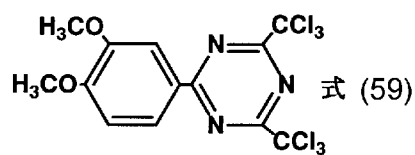
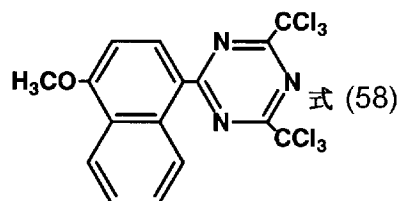
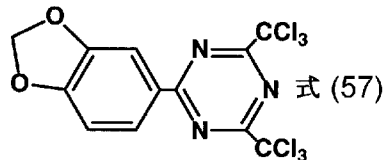
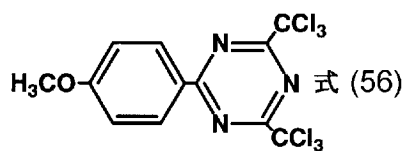
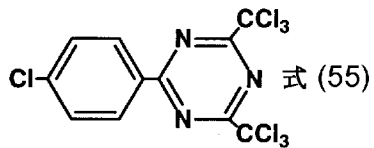
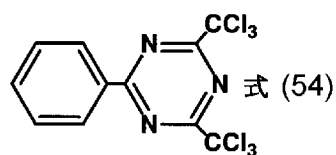
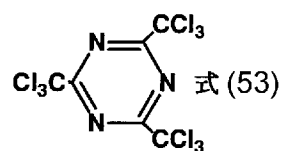
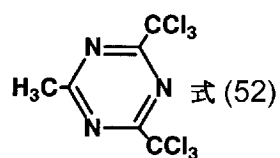
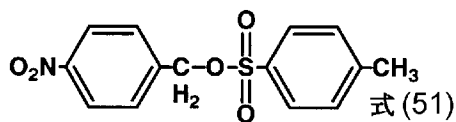
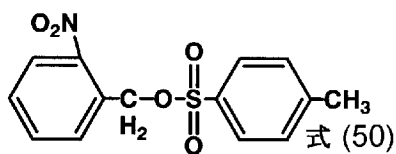
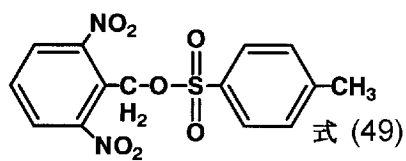
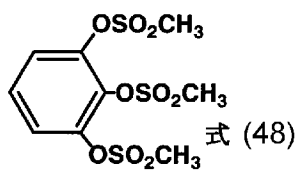
[化10]



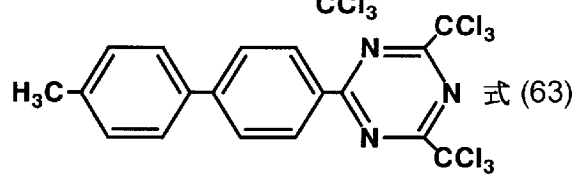
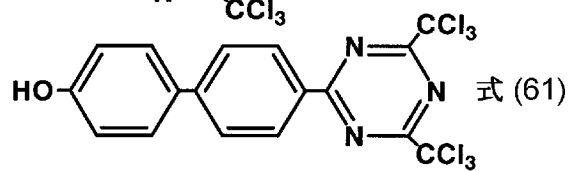
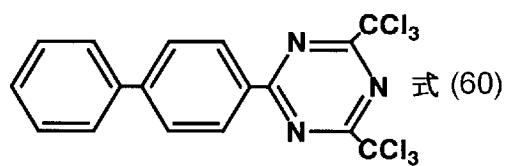
[化11]



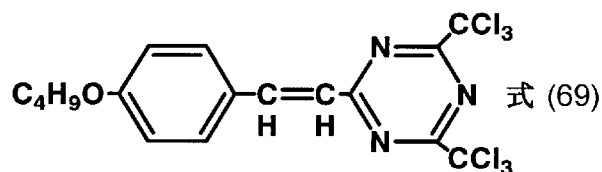
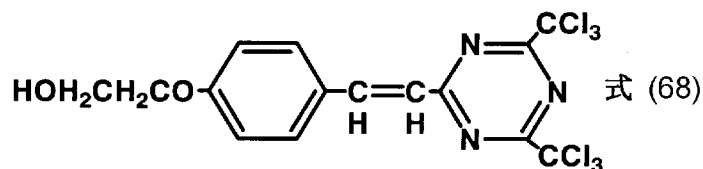
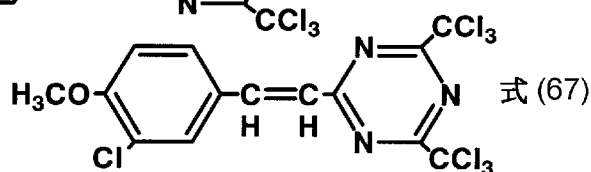
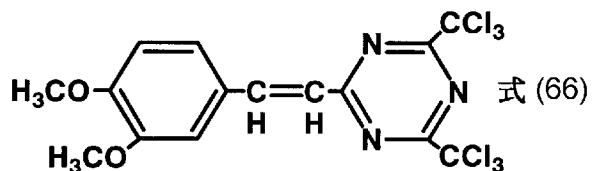
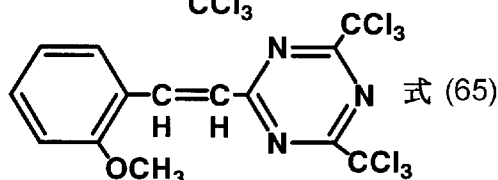
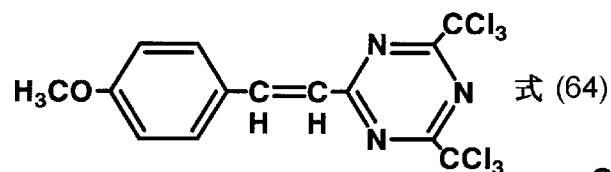
[化12]



[化13]



[化14]



[0039] なかでも、オニウム塩化合物が有用であり、具体的には、フェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート、4-メトキシフェニルジアゾニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-メチルフェニルジアゾニウムヘキサフルオロホスフェート等のアリールジアゾニウム塩；ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジ（4-メチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジ（4-tert-ブチルフェニル）ヨードニウムヘキサフルオロホスフェート等のジアリールヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリス（4-メトキシフェニル）スルホニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニル-4-チオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニル

ー４ーチオフェノキシフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、
４，４’ービス（ジフェニルスルホニオ）フェニルスルフィドビスヘキサフル
オロアンチモネート、４，４’ービス（ジフェニルスルホニオ）フェニルスル
フィドビスヘキサフルオロホスフェート、４，４’ービス〔ジ（ β -ヒドロキ
シエトキシ）フェニルスルホニオ〕フェニルスルフィドビスヘキサフルオロ
アンチモネート、４，４’ービス〔ジ（ β -ヒドロキシエトキシ）フェニルス
ルホニオ〕フェニルスルフィドビスヘキサフルオロホスフェート、４ー〔４’
ー（ベンゾイル）フェニルチオ〕フェニルジ（４ーフルオロフェニル）スル
ホニウムヘキサフルオロアンチモネート、４ー〔４’ー（ベンゾイル）フェニ
ルチオ〕フェニルジ（４ーフルオロフェニル）スルホニウムヘキサフルオロ
ホスフェート等のトリアリールスルホニウム塩などが挙げられる。

上述のオニウム塩誘導体は、市販品として入手可能であり、例えば、C P
Iー１００P、C P Iー１００A、C P Iー２００K、C P Iー２００S（
以上、サンアプロ（株）製）、アデカオプトマーS Pー１５０、S Pー１５
１、S Pー１７０、S Pー１７１（以上、（株）A D E K A製）、I r g a
c u r e ２６１（B A S F社（旧チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社）
製）等を挙げることができる。

前記（c）光酸発生剤は、前記（b）光カチオン重合性樹脂プレポリマー
に対して０．０５乃至３０質量%の量で、好ましくは０．１乃至２０質量%
の量で、さらに好ましくは０．１乃至１０質量%の量で使用し得る。

[0040] [その他添加物]

また、本発明の光カチオン重合性樹脂組成物には、本発明の効果を損なわ
ない限り、必要に応じて一般的に添加される添加剤、例えば、光増感剤、重
合禁止剤、重合開始剤、レベリング剤、界面活性剤、密着性付与剤、可塑剤
、紫外線吸収剤、酸化防止剤、貯蔵安定剤、帯電防止剤、無機充填剤、顔料
、染料等を適宜配合してよい。また必要に応じて溶媒を混合してもよい。

[0041] <硬化物>

本発明の光カチオン重合性樹脂組成物は所定の型に充填した後、光重合（

硬化) させることにより硬化物を得ることができる。好ましくは、光重合後にポストバークさせることにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

なお、このようにして得られるバルク体(成形品)の厚さは、乾燥、硬化後において、通常0.02乃至10mm、好ましくは0.5乃至5mmである。

[0042] 本発明の光カチオン重合性樹脂組成物はまた、基材上にコーティングして光重合(硬化)させることにより、硬化膜や積層体などの硬化物(成形品)を形成することもできる。

この場合の前記基材としては、例えば、プラスチック(ポリカーボネート、ポリメタクリレート、ポリスチレン、ポリエステル、ポリオレフィン、エポキシ、メラミン、トリアセチルセルロース、ABS、AS、ノルボルネン系樹脂等)、金属、木材、紙、ガラス、スレート等を挙げることができる。これら基材の形状は板状、フィルム状又は3次元成形体でもよい。

前記基材上へのコーティング方法は、キャストコート法、スピンコート法、ブレードコート法、ディップコート法、ロールコート法、バーコート法、ダイコート法、インクジェット法、印刷法(凸版、凹版、平版、スクリーン印刷等)等を適宜選択し得、中でも短時間で塗布できることから揮発性の高い溶液であっても利用でき、また、均一性の高い塗布を行うことができるという利点より、スピンコート法を用いることが望ましい。なお事前に孔径が0.2 μ m程度のフィルタなどを用いて光カチオン重合性樹脂組成物を濾過した後、コーティングに供することが好ましい。

なおコーティングの際、必要に応じて該樹脂組成物に溶媒を添加してワニスの形態としてもよく、例えばアセトン、テトラヒドロフラン(THF)、トルエン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル(PGME)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル、ジエチレングリコールモノエチルエーテ

ル、ブチルセロソルブ、γ-ブチロラクトン等の溶媒を使用してワニスの形態とする。

コーティング後、好ましくは続いてホットプレート又はオーブン等で予備乾燥した後、紫外線等の活性光線を照射して光硬化させる。活性光線としては、紫外線、電子線、X線等が挙げられる。紫外線照射に用いる光源としては、太陽光線、ケミカルランプ、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ等が使用できる。

その後、ポストベークを行うことにより、具体的にはホットプレート、オーブンなどを用いて加熱することにより重合を完結させることができる。

なお、コーティングによる膜の厚さは、乾燥、硬化後において、通常0.01乃至50 μm、好ましくは0.05乃至20 μmである。

[0043] 本発明の硬化物は、前述の通り、硬化物内部（深部）と比べて、硬化物表面（界面）に前記含フッ素高分岐ポリマーが多く存在した状態にある。このため、硬化物作製時に使用する混合・成形機械等の各種機械や金型への離型性、フィルム等の他の樹脂成形品に対する剥離性等、さらには撥水撥油性、防汚性に優れた硬化物とすることができる。

実施例

[0044] 以下、実施例を挙げて、本発明をより具体的に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

なお、実施例において、試料の調製及び物性の分析に用いた装置及び条件は、以下の通りである。

[0045] (1) ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC)

装置：東ソー（株）製 HLC-8220GPC

カラム：Shodex KF-804L、KF-805L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン

検出器：RI

(2) ^1H NMRスペクトル及び ^{13}C NMRスペクトル

装置：日本電子（株）製 JNM-ECA700

溶媒： CDCl_3

内部標準：テトラメチルシラン

(3) イオンクロマトグラフィー（フッ素定量分析）

装置：日本ダイオネクス（株）製 ICS-1500

溶媒：(2.7 mmol Na_2CO_3 + 0.3 mmol NaHCO_3)

／L 水溶液

検出器：電気伝導度

(4) スピンコーター

装置：ミカサ（株）製 MS-A100

(5) エリプソメトリー（屈折率及び膜厚測定）

装置：J. A. Woollam社製 EC-400

(6) 接触角測定

装置：AST Products社製 VCA Optima

測定温度：20℃

測定法：測定媒体を被測定表面へ滴下し10秒後の接触角を5回測定し、最大値と最小値を除いた3値の平均値を接触角値とした。

(7) ガラス転移温度（ T_g ）測定

装置：NETZSCH社製 DSC204 F1 Phoenix（登録商標）

測定条件：窒素雰囲気下

昇温速度1：30℃／分（25～200℃）（実施例1、3、4、5、比較例1）

昇温速度2：5℃／分（25～160℃）（実施例2、比較例2）

昇温速度3：10℃／分（0～150℃）（実施例18～24）

(8) 5%重量減少時温度（ $T_{d5\%}$ ）測定

装置：（株）リガク製 TG8120

測定条件：空気雰囲気下

昇温速度：10℃／分（25～500℃）

（9）UV照射装置

装置：アイグラフィックス（株）製 H02-L41

強度：16mW／cm²（365nm）

（10）ヘイズメーター（濁度測定）

装置：日本電色工業（株）製 NDH5000

[0046] また、略記号は以下の意味を表す。

DCP：トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンジメタノールジメタクリレート[新中村化学工業（株）製 DCP]

EGDMA：エチレングリコールジメタクリレート[新中村化学工業（株）製 1G]

C6FA：2-（パーフルオロヘキシル）エチルアクリレート[ダイキン工業（株）製 R-1620]

3FEA：2,2,2-トリフルオロエチルアクリレート[大阪有機化学工業（株）製 V-3F]

OXMA：（3-エチルオキシタン-3-イル）メチルメタクリレート[宇部興産（株）製 エタナコール]

CYM：3,4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート[(株)ダイセル製 サイクロマーM100]

GMA：グリシジルメタクリレート[純正化学（株）製]

STA：ステアリルアクリレート[大阪有機化学工業（株）製 STA]

ISTA：イソステアリルアクリレート[大阪有機化学工業（株）製 ISTA]

LA：ラウリルアクリレート[大阪有機化学工業（株）製 LA]

BA：ベヘニルアクリレート[新中村化学工業（株）製 A-BH]

DCHC：ジメチル1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボキシレート）[和光純薬工業（株）製 VE-073]

MAIB：2,2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル[大塚化学（株）製 MA

I B]

AMBN : 2, 2' -アゾビス (2-メチルブチロニトリル) [和光純薬工業 (株) 製 V-59]

CEL2021P : 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル 3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート [(株) ダイセル製 セロキサイド 2021P]

CEL3000 : 1, 2 : 8, 9-ジエポキシリモネン [(株) ダイセル製 セロキサイド 3000]

GT401 : エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス (3-シクロヘキセニルメチル) 修飾 ϵ -カプロラクトン [(株) ダイセル製 エポリード GT401]

CPI-100P : ジフェニル (4-(フェニルチオ)フェニル) スルホニウムヘキサフルオロホスフェート (V) (サンアプロ (株) 製 CPI-100P)

MIBK : メチルイソブチルケトン

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

DO : 1, 4-ジオキサン

[0047] [実施例1] 高分岐ポリマー1の合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで (およそ温度 116°C) 加熱した。

別の200 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、OXMA 1.8 g (10 mmol)、DCHC 3.7 g (12 mmol) 及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、液温がおよそ35°Cになるまで加熱した。

前述の300 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、OXMA及びDCHCが仕込まれた前記200 mLの反応フラス

コから、滴下ポンプを用いて、内容物を25分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 45 gを留去後、0℃のメタノール465 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー1）7.5 gを得た（収率47%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図1及び図2に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは3,700、分散度：M_w（重量平均分子量）／M_n（数平均分子量）は2.1であった。

[0048] [実施例2] 高分岐ポリマー2の合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の200 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g（20 mmol）、C6FA 4.2 g（10 mmol）、CYM 2.0 g（10 mmol）、DCHC 3.7 g（12 mmol）及びMIBK 74 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、液温がおよそ35℃になるまで加熱した。

前述の300 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM及びDCHCが仕込まれた前記200 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を35分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 61 gを留去後、0℃のメタノール470 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー2）9.9 gを得た（収率73%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図3及び図4に

示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は5,300、分散度： M_w/M_n は1.9であった。

[0049] [実施例3] 高分岐ポリマー3の合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の200 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、CYM 2.0 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて5℃まで冷却を行った。

前述の300 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM及びMAIBが仕込まれた前記200 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 58 gを留去後、ヘキサン 277 gとエタノール 44 gの混合溶液に添加してポリマーを沈殿させ、上澄み液をデカンテーションした。残った沈殿物をMIBK 7 gを用い再溶解し、このポリマーのMIBK溶液をメタノール 202 gに添加してポリマーをスラリー状態で再沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー3）5.2 gを得た（収率41%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図5及び図6に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は4,700、分散度： M_w/M_n は1.6であった。

[0050] [実施例4] 高分岐ポリマー4の合成

300 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の200 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、CYM 2.0 g (10 mmol)、AMBN 2.5 g (12 mmol) 及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて7℃まで冷却を行った。

前述の300 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM及びAMBNが仕込まれた前記200 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 47 gを留去後、メタノール379 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー4）4.8 gを得た（収率38%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図7及び図8に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは5,700、分散度：M_w/M_nは2.0であった。

[0051] [実施例5] 高分岐ポリマー5の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 40 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、EGDMA 4.0 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、CYM 2.0 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 40 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて5℃まで冷却を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、EGDMA、C6FA、CYM及びMAIBが仕込まれた前記200 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を40分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 33 gを留去後、メタノール 284 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 5） 6.0 gを得た（収率 59%）。

得られた目的物の¹H NMR及び¹³C NMRスペクトルを図9及び図10に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは6,700、分散度：M_w/M_nは2.0であった。

[0052] [実施例 18] 高分岐ポリマー 8 の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度 116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.8 g（20 mmol）、C6FA 4.2 g（10 mmol）、CYM 2.0 g（10 mmol）、STA 3.3 g（10 mmol）、MAIB 2.8 g（12 mmol）及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、室温（17℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM、STA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を45分間かけて滴下した。滴下終了後、70分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 118 gを留去後、0℃のメタノール 227 gに滴下してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、透明ガラス状固体の目的物（高分岐ポリマー 8） 11.6 gを得た（収率 90%）。

得られた目的物の¹³C NMRスペクトルを図15に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは5,000、分散度：M_w/M_nは1.7であった。

[0053] [実施例 19] 高分岐ポリマー 9 の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.8 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、CYM 2.1 g (11 mmol)、ISTA 3.3 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷冷下（5℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM、ISTA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を25分間かけて滴下した。滴下終了後、90分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 116 gを留去後、0℃のメタノール203 gに滴下してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色固体の目的物（高分岐ポリマー9）7.6 gを得た（収率59%）。

得られた目的物の¹³C NMRスペクトルを図16に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_wは6,700、分散度：M_w/M_nは2.2であった。

[0054] [実施例20] 高分岐ポリマー10の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、CYM 2.0 g (10 mmol)、LA 2.4 g (10 mmol)、MAIB 2.8 g (12 mmol) 及びMIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷冷下（7℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM、LA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を20分間かけて滴下した。滴下終了後、60分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK 112 gを留去後、0℃のメタノール203 gに滴下してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉体の目的物（高分岐ポリマー10）9.4 gを得た（収率73%）。

得られた目的物の¹³C NMRスペクトルを図17に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量Mwは6,700、分散度：Mw/Mnは2.2であった。

[0055] [実施例21] 高分岐ポリマー11の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 67 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g（20 mmol）、C6FA 4.4 g（11 mmol）、CYM 2.0 g（10 mmol）、BA 3.7 g（10 mmol）、MAIB 2.8 g（12 mmol）、MIBK 67 g及びトルエン12 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、内温30℃で加熱攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK中に、DCP、C6FA、CYM、BA及びMAIBが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、70分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBKとトルエンの混合溶液127 gを留去後、0℃のメタノール243 gに滴下してポリマーを沈殿させ、上澄み液をデカンテーションにより取り除いた。得られた粘性固体20 gに、トルエン11 gを加え均一にした後、再度0℃のメタ

ノール 111 g に滴下してポリマーを沈殿させ、デカンテーションにより精製した。得られた粘稠物を乾燥して、乳白色粘稠物の目的物（高分岐ポリマー 11）13 g を定量的に得た。

得られた目的物の¹³C NMR スペクトルを図 18 に示す。また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 6,800、分散度： M_w/M_n は 1.8 であった。

[0056] [実施例 22] 高分岐ポリマー 12 の合成

100 mL の反応フラスコに、MIBK 33 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度 116℃）加熱した。

別の 50 mL の反応フラスコに、DCP 3.4 g（10 mmol）、C6FA 2.1 g（5 mmol）、OXMA 0.9 g（5 mmol）、STA 1.6 g（5 mmol）、MAIB 1.4 g（6 mmol）及び MIBK 34 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷冷下（内温 5℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の 100 mL 反応フラスコ中の還流してある MIBK 中に、DCP、C6FA、OXMA、STA 及び MAIB が仕込まれた前記 50 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、60 分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いて MIBK 63 g を留去後、再度 MIBK を 6 g 加え、0℃のメタノール 157 g に滴下してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 12）3.0 g を得た（収率 47%）。

得られた目的物の¹³C NMR スペクトルを図 19 に示す。また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 6,900、分散度： M_w/M_n は 2.0 であった。

[0057] [実施例 23] 高分岐ポリマー 13 の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK-トルエン混合溶媒（質量比1 : 1）34 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度105℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 3.3 g（10 mmol）、C6FA 2.2 g（6 mmol）、CYM 1.1 g（6 mmol）、STA 1.6 g（5 mmol）、DCHC 1.5 g（5 mmol）及びMIBK-トルエン混合溶媒（質量比1 : 1）36 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、室温（内温22℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるMIBK-トルエン混合溶媒中に、DCP、C6FA、CYM、STA及びDCHCが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を25分間かけて滴下した。滴下終了後、60分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてMIBK-トルエン混合溶媒61 gを留去後、0℃のメタノール101 gに滴下してポリマーを沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー13）2.5 gを得た（収率36%）。

得られた目的物の¹³C NMRスペクトルを図20に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量M_w 7,700は、分散度：M_w/M_nは2.6であった。

[0058] [実施例24] 高分岐ポリマー14の合成

200 mLの反応フラスコに、MIBK 68 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度116℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g（20 mmol）、3FAO 0.3 g（2 mmol）、CYM 2.1 g（11 mmol）、STA 3.3 g（10 mmol）、MAIB 2.8 g（12 mmol）及びMIBK 68 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷

冷下（内温 5℃）にて攪拌して各モノマーを溶解した。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してある MIBK 中に、DCP、3FEA、CYM、STA 及び MAIB が仕込まれた前記 100 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 40 分間かけて滴下した。滴下終了後、60 分間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いて MIBK 121 g を留去後、0℃のメタノール 214 g に滴下してポリマーを沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、透明ガラス状固体の目的物（高分岐ポリマー 14）2.9 g を得た（収率 32%）。

得られた目的物の ^{13}C NMR スペクトルを図 21 に示す。また、目的物の GPC によるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は 5,500、分散度： M_w/M_n は 2.1 であった。

[0059] [比較例 1] 高分岐ポリマー 6 の合成

200 mL の反応フラスコに、トルエン 66 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度 110℃）加熱した。

別の 200 mL の反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 4.2 g (10 mmol)、DCHC 3.7 g (12 mmol) 及びトルエン 66 g を仕込み、攪拌しながら 5 分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて 0℃まで冷却を行った。

前述の 200 mL 反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、DCP、C6FA 及び DCHC が仕込まれた前記 200 mL の反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を 30 分間かけて滴下した。滴下終了後、1 時間熟成させた。

次に、この反応液からロータリーエバポレーターを用いてトルエン 55 g を留去後、ヘキサン 510 g に添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー 6）3.8 g を得た（収率 27%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図11及び図12に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は7,200、分散度： M_w/M_n は2.9であった。

[0060] [比較例2] 高分岐ポリマー7の合成

200 mLの反応フラスコに、トルエン66 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み、内液が還流するまで（およそ温度110℃）加熱した。

別の100 mLの反応フラスコに、DCP 6.7 g (20 mmol)、C6FA 5.4 g (12.5 mmol)、GMA 1.4 g (10 mmol)、DCHC 3.7 g (12 mmol) 及びトルエン66 gを仕込み、攪拌しながら5分間窒素を流し込み窒素置換を行い、氷浴にて0℃まで冷却を行った。

前述の200 mL反応フラスコ中の還流してあるトルエン中に、DCP、C6FA、GMA及びDCHCが仕込まれた前記100 mLの反応フラスコから、滴下ポンプを用いて、内容物を30分間かけて滴下した。滴下終了後、1時間熟成させた。

次に、この反応液をヘキサン510 gに添加してポリマーをスラリー状態で沈殿させた。このスラリーを減圧濾過し、真空乾燥して、白色粉末の目的物（高分岐ポリマー7）6.4 gを得た（収率40%）。

得られた目的物の ^1H NMR及び ^{13}C NMRスペクトルを図13及び図14に示す。また、目的物のGPCによるポリスチレン換算で測定される重量平均分子量 M_w は8,000、分散度： M_w/M_n は1.9であった。

[0061] 実施例1乃至5、実施例18乃至24及び比較例1、2で得られた高分岐ポリマー1乃至14の、各モノマー及び開始剤の種類及びモノマーAに対する仕込量[mol%]（モノマーB、モノマーC、重合開始剤D、モノマーE）、 ^{13}C NMRスペクトルから算出したフッ素モノマー（モノマーB）導入手量[mol%]、並びにフッ素定量分析から算出したフッ素原子含有量[質量%]を表1に示す。

[0062] [表1]

表1

高分岐ポリマー	モノマー A	モノマー B		モノマー C		重合開始剤 D		モノマー E		モノマー B 導入量 [mol%]	F 原子 含有量 [wt%]
		種類	仕込量 [mol%]	種類	仕込量 [mol%]	種類	仕込量 [mol%]	種類	仕込量 [mol%]		
1	DCP	C6FA	50	OXMA	50	DCHC	60	なし	—	24	15
2	DCP	C6FA	50	CYM	50	DCHC	60	なし	—	28	15
3	DCP	C6FA	50	CYM	50	MAIB	60	なし	—	22	16
4	DCP	C6FA	50	CYM	50	AMBN	60	なし	—	20	17
5	EGDMA	C6FA	50	CYM	50	MAIB	60	なし	—	20	20
8	DCP	C6FA	50	CYM	50	MAIB	60	STA	50	19	13
9	DCP	C6FA	50	CYM	55	MAIB	60	ISTA	50	21	14
10	DCP	C6FA	50	CYM	50	MAIB	60	LA	50	17	14
11	DCP	C6FA	55	CYM	50	MAIB	60	BA	50	22	14
12	DCP	C6FA	50	OXMA	50	MAIB	60	STA	50	19	14
13	DCP	C6FA	60	CYM	60	DCHC	50	STA	50	23	14
14	DCP	3FEA	10	CYM	55	MAIB	60	STA	50	10	0.6
6	DCP	C6FA	50	なし	—	DCHC	60	なし	—	29	14
7	DCP	C6FA	63	GMA	50	DCHC	60	なし	—	19	17

[0063] [各高分岐ポリマーの物性評価]

実施例 1 乃至 5、実施例 18 乃至 24 及び比較例 1、2 で得られた高分岐ポリマー 1 乃至 14 の各 50 mg を、表 2 に記載の溶媒 950 mg に溶解させフィルタろ過を行い、各高分岐ポリマー溶液を調製した。この高分岐ポリマー溶液をガラス基板上にスピンコーティング（slope 5 秒間、次いで 1,500 rpm 30 秒間、さらに slope 5 秒間）し、100℃にて 30 分間の熱処理を行うことにより溶媒を蒸発させて、成膜した。

得られた薄膜の波長 633 nm における屈折率、並びに水及びジヨードメタンの接触角の評価を行った。また接触角の結果から表面エネルギーを算出した。さらに、各高分岐ポリマー粉末のガラス転移温度（ T_g ）及び 5% 重量減少温度（ $T_{d5\%}$ ）を測定した。得られた結果を表 2 に示す。

[0064] [表2]

表2

ポリマー	溶媒	T _g [°C]	T _{d_{5%}} [°C]	膜厚 [nm]	屈折率 (633nm)	接触角[度]		表面 エネルギー [mJ/m ²]
						H ₂ O	CH ₂ I ₂	
高分岐ポリマー1	MIBK	79.1	279.1	175.6	1.472	100.5	49.1	35.2
高分岐ポリマー2	MIBK	53.6	264.4	174.9	1.476	104.3	38.9	42.2
高分岐ポリマー3	MIBK	74.7	271.0	161.0	1.472	99.1	60.6	28.2
高分岐ポリマー4	MIBK	77.1	254.1	140.0	1.479	102.6	61.1	28.0
高分岐ポリマー5	PGME	60.8	260.2	180.4	1.448	99.1	69.6	23.3
高分岐ポリマー8	MIBK	51.1	274.1	470.7	1.494	99.8	36.7	42.4
高分岐ポリマー9	MIBK	40.0	260.2	319.1	1.509	101.3	42.9	39.1
高分岐ポリマー10	MIBK	56.0	275.4	314.0	1.494	101.0	36.9	42.5
高分岐ポリマー11	MIBK	43.0	277.3	429.2	1.474	100.2	44.2	38.1
高分岐ポリマー12	MIBK	71.3	272.8	284.4	1.523	102.9	44.6	38.4
高分岐ポリマー13	MIBK	76.9	270.2	541.0	1.490	103.2	45.7	37.8
高分岐ポリマー14	MIBK	59.0	260.2	392.4	1.500	84.6	19.2	48.0
高分岐ポリマー6	MIBK	83.9	262.7	164.7	1.472	102.3	64.1	26.2
高分岐ポリマー7	DO	68.1	271.5	275.3	1.463	102.5	57.5	30.2

[0065] [実施例6] オキセタン構造を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

実施例1で得られた高分岐ポリマー1 50mgを、CEL2021P5.0gに加え、およそ70℃に加熱して溶解させた。この混合物を室温（およそ25℃）まで冷却した後、CPI-100P300mgを添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。

得られたエポキシ樹脂組成物を、剥離コート処理したガラス基板上に置いた中央部を30mm四方に切り抜いた50mm四方×1mm厚のシリコーン製型枠中に流し込んだ。この型枠中の樹脂組成物に、露光量12.5J/cm²のUV光を照射し露光し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。

得られた硬化物の濁度（haze値）を測定し、以下の基準により透明性を評価した。また、得られた硬化物の水及びジヨードメタンの接触角を測定

し撥液性を評価した。さらに該硬化物をアセトンに1分間浸漬し、エアーガンで乾燥させた後、再度水の接触角を測定し、撥液性の有機溶媒耐性を評価した。得られた結果を表3に示す。

[透明性の評価基準]

◎ : haze 値 < 1

○ : $1 \leq \text{haze 値} < 10$

△ : $10 \leq \text{haze 値} < 50$

× : $50 \leq \text{haze 値}$

[0066] [実施例7乃至10、25乃至30] 脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー1に替えて、実施例2乃至5及び実施例18乃至23で得られた高分岐ポリマー2乃至5及び高分岐ポリマー8乃至13をそれぞれ使用した以外は実施例6と同様に操作、評価した。結果を表3に併せて示す。

[0067] [実施例11、12] 脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー1に替えて、実施例3、5で得られた高分岐ポリマー3、5をそれぞれ使用し、さらに露光後に150℃で10分間ポストベークを行った以外は実施例6と同様に操作、評価した。結果を表3に併せて示す。

[0068] [比較例3] 表面改質剤を添加しないエポキシ樹脂の表面特性

高分岐ポリマー1を添加しない以外は実施例6と同様に操作、評価した。結果を表3に併せて示す。

[0069] [比較例4] 光カチオン重合性基を有さない高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー1に替えて、比較例1で得られた高分岐ポリマー6を使用した以外は実施例6と同様に操作、評価した。結果を表3に併せて示す。

[0070] [比較例5] エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー1に替えて、比較例2で得られた高分岐ポリマー7を使用

した以外は実施例 6 と同様に操作、評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0071] [比較例 6] 表面改質剤を添加しないエポキシ樹脂の表面特性

高分岐ポリマー 1 を添加せず、さらに露光後に 150℃で 10 分間ポストベークを行った以外は実施例 6 と同様に操作、評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0072] [比較例 7] 光カチオン重合性基を有さない高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 6 を使用し、さらに露光後に 150℃で 10 分間ポストベークを行った以外は実施例 6 と同様に操作、評価した。結果を表 3 に併せて示す。

[0073]

[表3]

表3

	添加ポリマー	ポスト ベーク 有無	透明性	接触角[度]			
				H ₂ O			CH ₂ I ₂
				浸漬前	アセトン 浸漬後	減少率 [%]	
実施例 6	高分岐ポリマー1	なし	◎	102.4	83.4	18.6	77.9
実施例 7	高分岐ポリマー2	なし	◎	101.2	85.6	15.4	79.0
実施例 8	高分岐ポリマー3	なし	◎	101.8	97.7	4.0	75.5
実施例 9	高分岐ポリマー4	なし	◎	102.7	84.1	18.1	73.5
実施例 10	高分岐ポリマー5	なし	△	103.1	93.8	9.0	69.1
実施例 25	高分岐ポリマー8	なし	○	101.1	90.8	10.1	62.9
実施例 26	高分岐ポリマー9	なし	△	103.4	91.8	11.2	67.6
実施例 27	高分岐ポリマー10	なし	△	103.7	99.5	4.1	69.9
実施例 28	高分岐ポリマー11	なし	△	103.9	94.5	9.0	67.3
実施例 29	高分岐ポリマー12	なし	△	104.0	96.8	6.9	66.9
実施例 30	高分岐ポリマー13	なし	△	104.9	95.5	9.0	65.8
実施例 11	高分岐ポリマー3	有	◎	101.1	101.0	0.1	71.3
実施例 12	高分岐ポリマー5	有	△	101.6	100.8	0.8	75.6
比較例 3	なし	なし	◎	73.1	68.2	6.7	35.1
比較例 4	高分岐ポリマー6	なし	△	102.8	88.3	14.1	67.8
比較例 5	高分岐ポリマー7	なし	△	98.3	92.2	6.2	77.4
比較例 6	なし	有	◎	78.2	72.9	6.8	39.6
比較例 7	高分岐ポリマー6	有	△	101.4	94.3	7.0	69.6

[0074] [実施例 1 3] オキセタン構造を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

実施例 1 で得られた高分岐ポリマー 1 40 mg を、CEL 3000 2.0 g 及び GT 401 2.0 g の混合物に加え、およそ 70℃ に加熱して溶解させた。この混合物を室温（およそ 25℃）まで冷却した後、CPI-100P 240 mg を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。

得られたエポキシ樹脂組成物を、ガラス基板上にスピンコーティング（200 rpm 15 秒間、次いで slope 15 秒間、2,000 rpm 60 秒

間、更に slope 5 秒間) し塗布膜を得た。この塗膜全面に露光量 6.2 J/cm^2 の UV 光を照射し露光した後、さらに 120°C のホットプレートで 10 分間ポストバークを行い、エポキシ樹脂硬化膜を作製した。

得られた硬化膜の濁度 (haze 値) を測定し、以下の基準により透明性を評価した。また、得られた硬化膜の水の接触角を測定し撥液性を評価した。さらに該硬化膜をアセトンに 1 分間浸漬し、エアーガンで乾燥させた後、再度水の接触角を測定し、撥液性の有機溶媒耐性を評価した。得られた結果を表 4 に示す。

[透明性の評価基準]

◎ : haze 値 < 1

○ : $1 \leq \text{haze 値} < 10$

△ : $10 \leq \text{haze 値} < 50$

× : $50 \leq \text{haze 値}$

[0075] [実施例 14 乃至 17] 脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、実施例 2 乃至 5 で得られた高分岐ポリマー 2 乃至 5 をそれぞれ使用した以外は実施例 13 と同様に操作、評価した。結果を表 4 に併せて示す。

[0076] [比較例 8] 表面改質剤を添加しないエポキシ樹脂の表面特性

高分岐ポリマー 1 を添加しない以外は実施例 13 と同様に操作、評価した。結果を表 4 に併せて示す。

[0077] [比較例 9] 光カチオン重合性基を有さない高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 6 を使用した以外は実施例 13 と同様に操作、評価した。結果を表 4 に併せて示す。

[0078] [比較例 10] エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 2 で得られた高分岐ポリマー 7 を使用

した以外は実施例 1 3 と同様に操作、評価した。結果を表 4 に併せて示す。

[0079] [表4]

表4

	添加ポリマー	透明性	接触角[度]		
			浸漬前	アセトン 浸漬後	減少率 [%]
実施例 13	高分岐ポリマー1	◎	93.7	80.3	14.3
実施例 14	高分岐ポリマー2	◎	100.5	92.3	8.2
実施例 15	高分岐ポリマー3	◎	93.9	80.0	14.8
実施例 16	高分岐ポリマー4	◎	89.3	78.6	12
実施例 17	高分岐ポリマー5	◎	94.6	83.4	11.8
比較例 8	なし	◎	63.8	68.4	-7.2
比較例 9	高分岐ポリマー6	◎	98.3	81.1	17.5
比較例 10	高分岐ポリマー7	◎	100.2	63.7	36.4

[0080] [実施例 3 1] オキセタン構造を有する高分岐ポリマーを添加したエポキシ樹脂硬化物の作製

実施例 1 で得られた高分岐ポリマー 1 40 mg を、CEL 3000 2.0 g 及び GT 401 2.0 g の混合物に加え、およそ 70℃ に加熱して溶解させた。この混合物を室温（およそ 25℃）まで冷却した後、CPI-100P 240 mg を添加しエポキシ樹脂組成物を作製した。

得られたエポキシ樹脂組成物を、剥離コート処理したガラス基板上に置いた中央部を 30 mm 四方に切り抜いた 50 mm 四方×1 mm 厚のシリコーン製型枠中に流し込んだ。この型枠中の樹脂組成物に、露光量 6.2 J/cm² の UV 光を照射し露光した後、さらに 120℃ のホットプレートで 10 分間ポストバークを行い、エポキシ樹脂硬化物を作製した。

得られた硬化物の濁度（haze 値）を測定し、以下の基準により透明性を評価した。得られた結果を表 5 に示す。

[透明性の評価基準]

◎： haze 値 < 1

○： 1 ≤ haze 値 < 5

△： $5 \leq \text{h a z e 値} < 10$

×： $10 \leq \text{h a z e 値}$

[0081] [実施例 3 2 乃至 3 4] 脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーを添加したエポキシ樹脂硬化物の作製

高分岐ポリマー 1 に替えて、実施例 2 乃至 4 で得られた高分岐ポリマー 2 乃至 4 をそれぞれ使用した以外は実施例 3 1 と同様に操作、評価した。結果を表 5 に併せて示す。

[0082] [比較例 1 1] 表面改質剤を添加しないエポキシ樹脂硬化物の作製

高分岐ポリマー 1 を添加しない以外は実施例 3 1 と同様に操作、評価した。結果を表 5 に併せて示す。

[0083] [比較例 1 2] 光カチオン重合性基を有さない高分岐ポリマーを添加したエポキシ樹脂硬化物の作製

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 1 で得られた高分岐ポリマー 6 を使用した以外は実施例 3 1 と同様に操作、評価した。結果を表 5 に併せて示す。

[0084] [比較例 1 3] エポキシ基を有する高分岐ポリマーを添加したエポキシ樹脂硬化物の作製

高分岐ポリマー 1 に替えて、比較例 2 で得られた高分岐ポリマー 7 を使用した以外は実施例 3 1 と同様に操作、評価した。結果を表 5 に併せて示す。

[0085] [表 5]

表 5

	添加ポリマー	透明性
実施例 31	高分岐ポリマー 1	○
実施例 32	高分岐ポリマー 2	◎
実施例 33	高分岐ポリマー 3	○
実施例 34	高分岐ポリマー 4	○
比較例 11	なし	○
比較例 12	高分岐ポリマー 6	×
比較例 13	高分岐ポリマー 7	×

[0086] [実施例 3 5] 脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹

脂の表面改質

実施例2で得られた高分岐ポリマー2 30mgを、CEL2021P3.0gに加え、およそ70℃に加熱して溶解させた。この混合物を室温（およそ25℃）まで冷却した後、CPI-100P180mgを添加しエポキシ樹脂組成物Aを作製した。

得られたエポキシ樹脂組成物を、離型剤（オプツール（商標）DSX〔ダイキン工業（株）製〕）処理したガラス基板上に置いた中央部を30mm四方に切り抜いた50mm四方×1mm厚のシリコン製型枠中に流し込み、離型処理していない別のガラス基板を上方から被せた。この二枚のガラス基板で挟み込んだ型枠中の樹脂組成物に、露光量12J/cm²のUV光を照射し露光し、エポキシ樹脂硬化物を作製した。硬化後、離型剤処理したガラス基板及び型枠を外し、表面改質されたエポキシ樹脂硬化物を得た。

この硬化物表面に、別途調整したエポキシ樹脂組成物B（CEL2021P100質量部+CPI-100P6質量部）一滴を滴下し、離型処理していない別のガラス基板を上方から被せた。この二枚のガラス基板で挟み込んだ硬化物に、露光量12J/cm²のUV光を照射し露光し、表面改質されたエポキシ樹脂硬化物とエポキシ樹脂組成物Bの硬化物とを介して接着した二枚のガラス基板を得た。

得られた接着したガラス基板を手で引き剥がし、以下の基準により表面改質されたエポキシ樹脂硬化物の離型性を評価した。また、エポキシ樹脂同士（表面改質されたエポキシ樹脂硬化物とエポキシ樹脂組成物Bの硬化物）が剥がれたものについては、続けて、同様の操作、評価をして、その耐久性を確認した。得られた結果を表6に示す。

〔離型性の評価基準〕

- ◎：ほとんど力を加えなくてもエポキシ樹脂同士が剥がれる
- ：力を加えるとエポキシ樹脂同士が剥がれる
- ×：エポキシ樹脂同士が剥がれない

[0087] 〔実施例36乃至39〕脂環式エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエ

ポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 2 に替えて、実施例 3、18、19 及び 21 で得られた高分岐ポリマー 3、8、9 及び 11 をそれぞれ使用した以外は実施例 35 と同様に操作、評価した。結果を表 6 に併せて示す。

[0088] [比較例 14] 表面改質剤を添加しないエポキシ樹脂の表面特性

高分岐ポリマー 2 を添加しない以外は実施例 35 と同様に操作、評価した。結果を表 6 に併せて示す。

[0089] [比較例 15] エポキシ基を有する高分岐ポリマーによるエポキシ樹脂の表面改質

高分岐ポリマー 2 に替えて、比較例 2 で得られた高分岐ポリマー 7 を使用した以外は実施例 35 と同様に操作、評価した。結果を表 6 に併せて示す。

[0090] [表6]

表6

	添加ポリマー	離型性	
		初回	2 回目
実施例 35	高分岐ポリマー2	○	○
実施例 36	高分岐ポリマー3	○	○
実施例 37	高分岐ポリマー8	◎	×
実施例 38	高分岐ポリマー9	◎	×
実施例 39	高分岐ポリマー11	◎	×
比較例 14	なし	×	—
比較例 15	高分岐ポリマー7	×	—

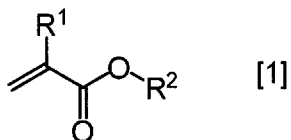
[0091] このように、本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、接触角が高く、水及びジヨードメタンの撥液性に優れるものであった。そして該ポリマーをエポキシ樹脂等の光カチオン重合性樹脂に少量混合し、硬化物を為した際において、該硬化物は透明性に優れ、またその表面を撥液性に優れたものとすることができ、しかも、アセトン浸漬後もその撥液性を高く保つことができるという結果が得られた。特に硬化後にポストバークすることにより、アセトン浸漬後の撥液性をより高く保つことができた。

以上より、本発明の含フッ素高分岐ポリマーは、エポキシ樹脂等の光カチオン重合性樹脂の表面を簡便に改質できる表面改質剤として非常に有用であることが確認された。

請求の範囲

- [請求項1] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項2] 前記モノマーAが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項3] 前記モノマーAが、ジビニル化合物又はジ（メタ）アクリレート化合物である、請求項2に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項4] 前記モノマーAが脂環式ジ（メタ）アクリレートである、請求項3に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項5] 前記モノマーAがトリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレートである、請求項4に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項6] 前記モノマーAに対して5乃至300モル%量の前記モノマーBを用いて得られる、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項7] 前記モノマーBが、ビニル基又は（メタ）アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項6に記載の含フッ素高分岐ポリマー。
- [請求項8] 前記モノマーBが下記式〔1〕で表される化合物である、請求項7に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

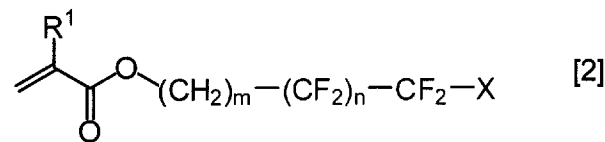
[化1]



(式中、 R^1 は水素原子又はメチル基を表し、 R^2 はヒドロキシ基で置換されていてもよい炭素原子数2乃至12のフルオロアルキル基を表す。)

[請求項9] 前記モノマーBが下記式〔2〕で表される化合物である、請求項8に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[化2]



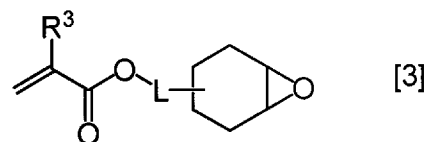
(式中、 R^1 は前記式〔1〕における定義と同じ意味を表し、Xは水素原子又はフッ素原子を表し、mは1又は2を表し、nは0乃至5の整数を表す。)

[請求項10] 前記モノマーAに対して10乃至300モル%量の前記モノマーCを用いて得られる、請求項1に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項11] 前記モノマーCが、ビニル基又は(メタ)アクリル基の何れか一方又は双方を有する化合物である、請求項10に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項12] 前記モノマーCが下記式〔3〕で表される化合物である、請求項11に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

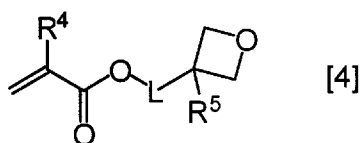
[化3]



(式中、 R^3 は水素原子又はメチル基を表し、Lは単結合、又はエーテル結合もしくはエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表す。)

[請求項13] 前記モノマーCが下記式〔4〕で表される化合物である、請求項11に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[化4]



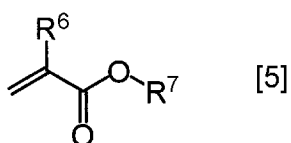
(式中、 R^4 は水素原子又はメチル基を表し、 R^5 は水素原子又は炭素原子数1乃至6のアルキル基を表し、Lは単結合、又はエーテル結合もしくはエステル結合を含んでもよい炭素原子数1乃至6のアルキレン基を表す。)

[請求項14] 前記重合開始剤Dがアゾ系重合開始剤である、請求項1乃至請求項13のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項15] 前記重合開始剤Dがジメチル1, 1'-アゾビス(1-シクロヘキサンカルボキシレート)である、請求項14に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[請求項16] さらに、前記モノマーAのモル数に対して5乃至300モル%量の下記式[5]で表されるモノマーEを共重合させることにより得られる、請求項14に記載の含フッ素高分岐ポリマー。

[化5]



(式中、 R^6 は水素原子又はメチル基を表し、 R^7 は炭素原子数6乃至30のアルキル基又は炭素原子数3乃至30の脂環基を表す。)

[請求項17] 請求項1乃至請求項16のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマーからなる、光カチオン重合性樹脂の表面改質剤。

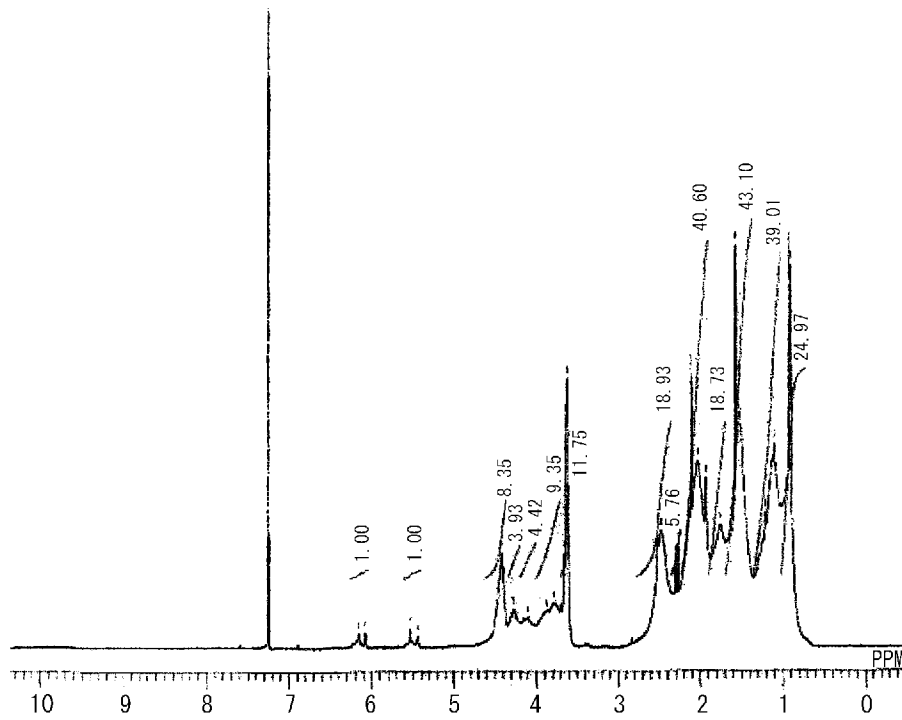
[請求項18] (a) 請求項1乃至請求項16のうち何れか一項に記載の含フッ素高分岐ポリマー、及び(b) 光カチオン重合性樹脂プレポリマーを含む、光カチオン重合性樹脂組成物。

[請求項19] 前記(b) プレポリマーの質量に対して0.001乃至20質量%の前記(a) 含フッ素高分岐ポリマーを含む、請求項18に記載の樹脂

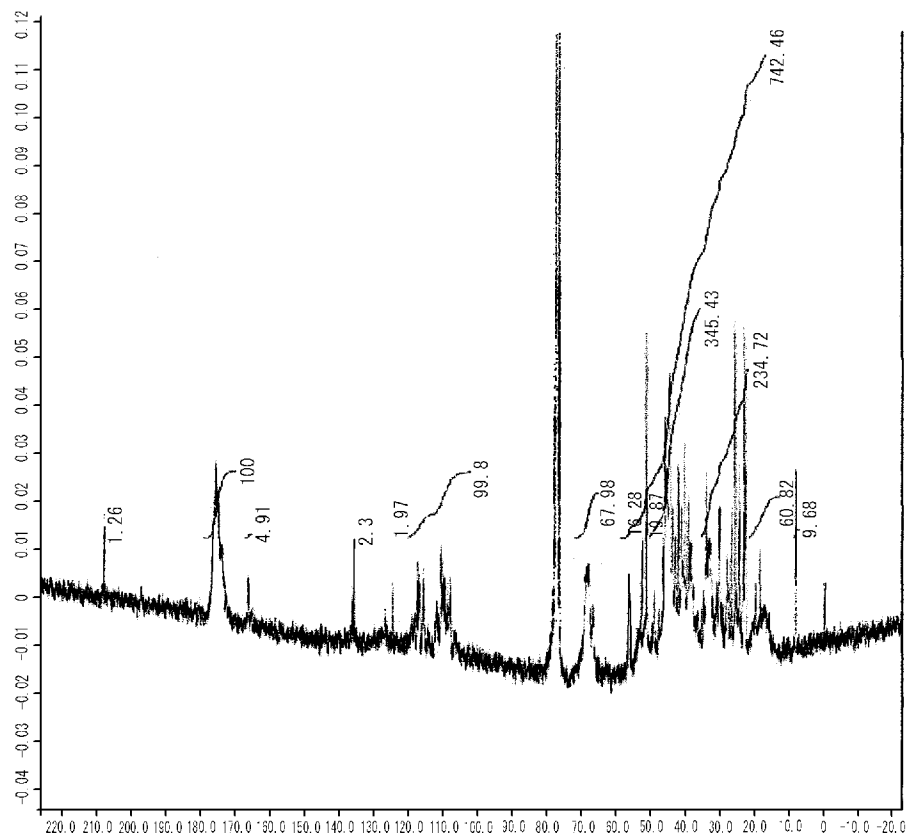
組成物。

- [請求項20] 前記（b）プレポリマーが脂環式エポキシ基を少なくとも1つ有する化合物である、請求項19に記載の樹脂組成物。
- [請求項21] さらに（c）光酸発生剤を含む、請求項18に記載の樹脂組成物。
- [請求項22] 前記（b）プレポリマーの質量に対して0.05乃至30質量%の前記（c）光酸発生剤を含む、請求項21に記載の樹脂組成物。
- [請求項23] 請求項18乃至請求項22のうち何れか一項に記載の樹脂組成物より得られる硬化物。
- [請求項24] 分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合を有するモノマーAと、分子内にフルオロアルキル基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーBと、分子内に脂環式エポキシ基及びオキセタニル基からなる群から選ばれる少なくとも1個の光カチオン重合性基及び少なくとも1個のラジカル重合性二重結合を有するモノマーCとを、該モノマーAのモル数に対して、5乃至200モル%量の重合開始剤Dの存在下で重合させることを特徴とする、含フッ素高分岐ポリマーの製造方法。

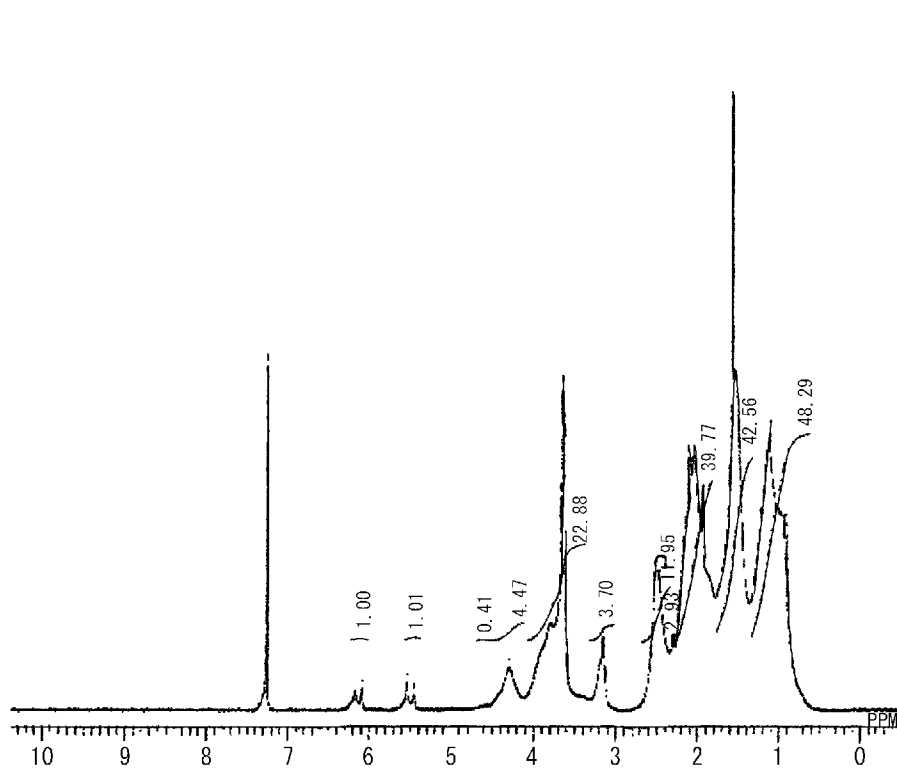
[図1]



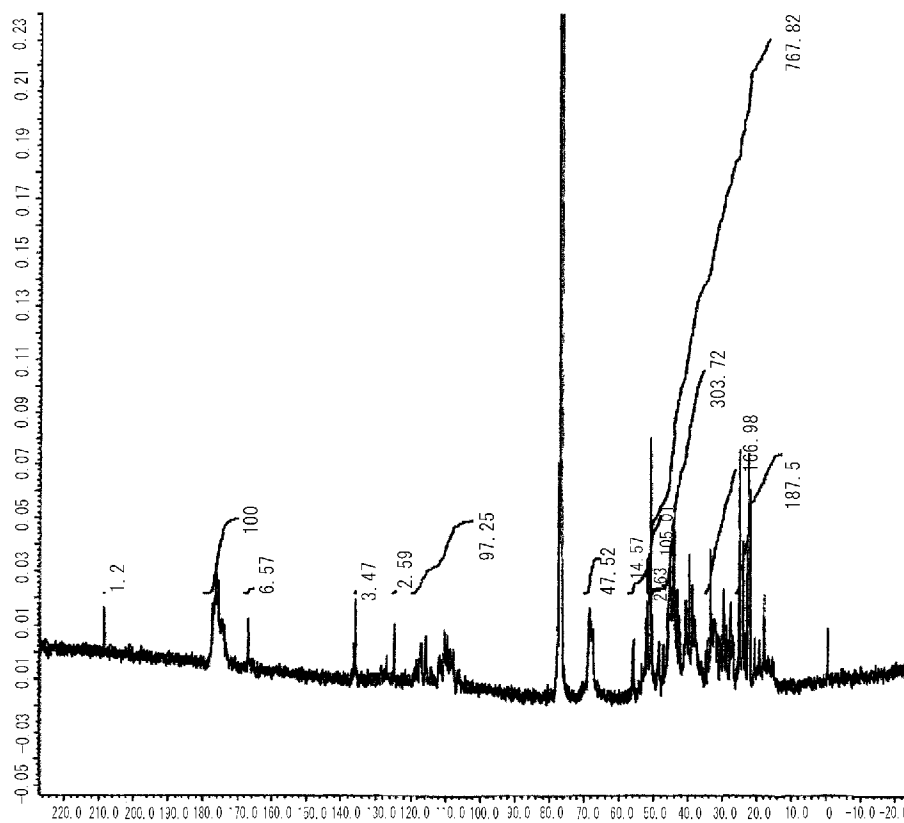
[図2]



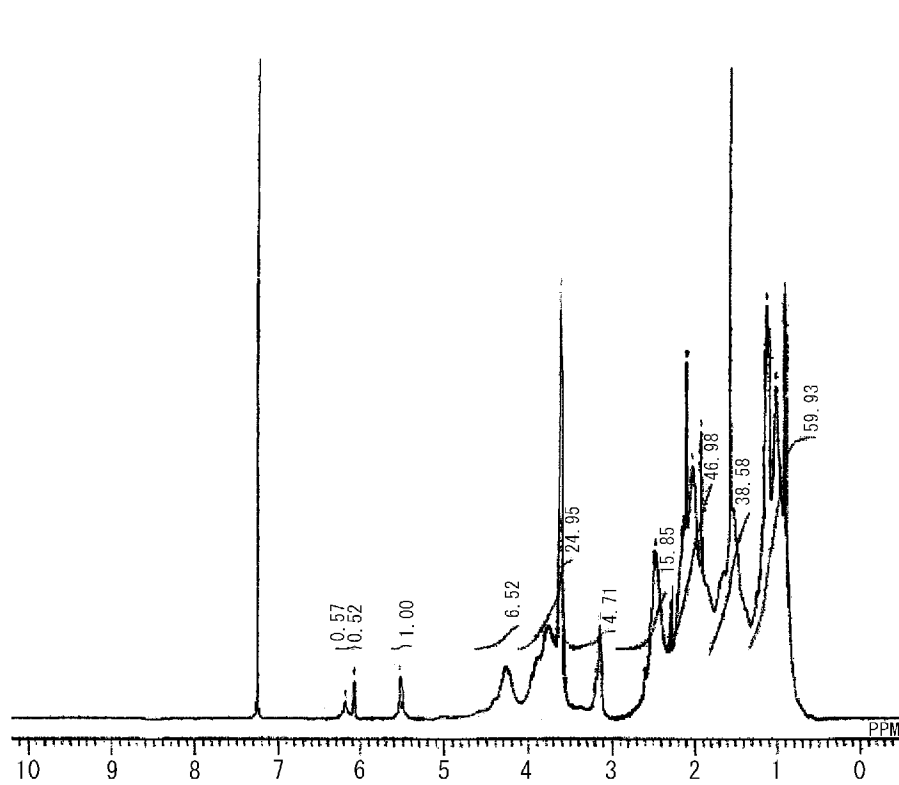
[図3]



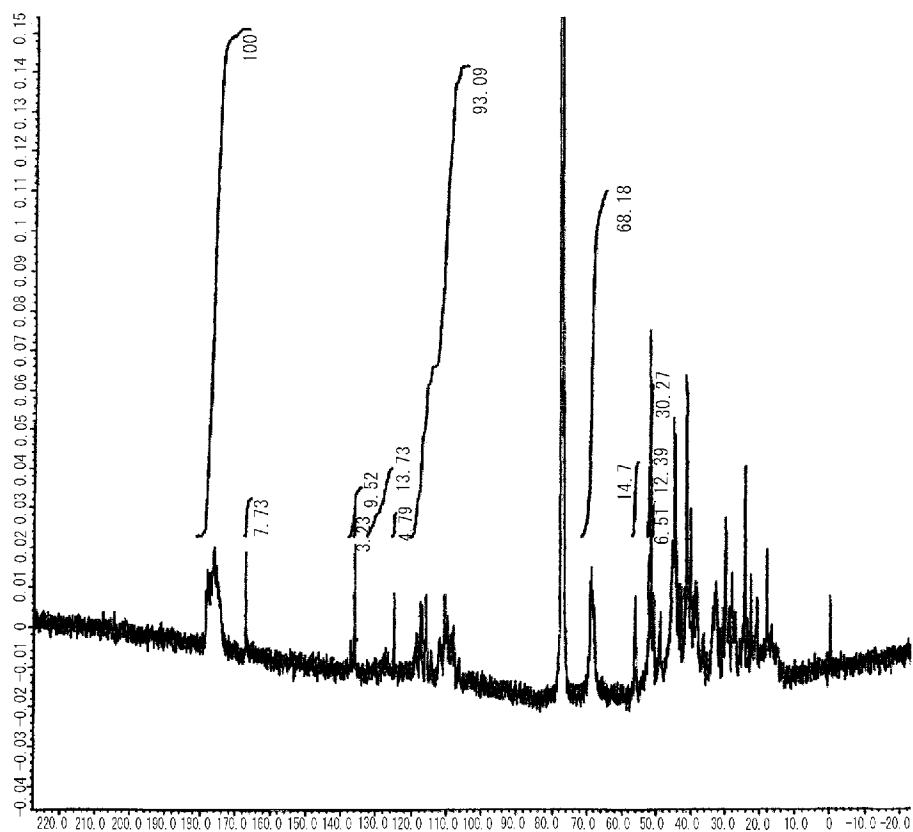
[図4]



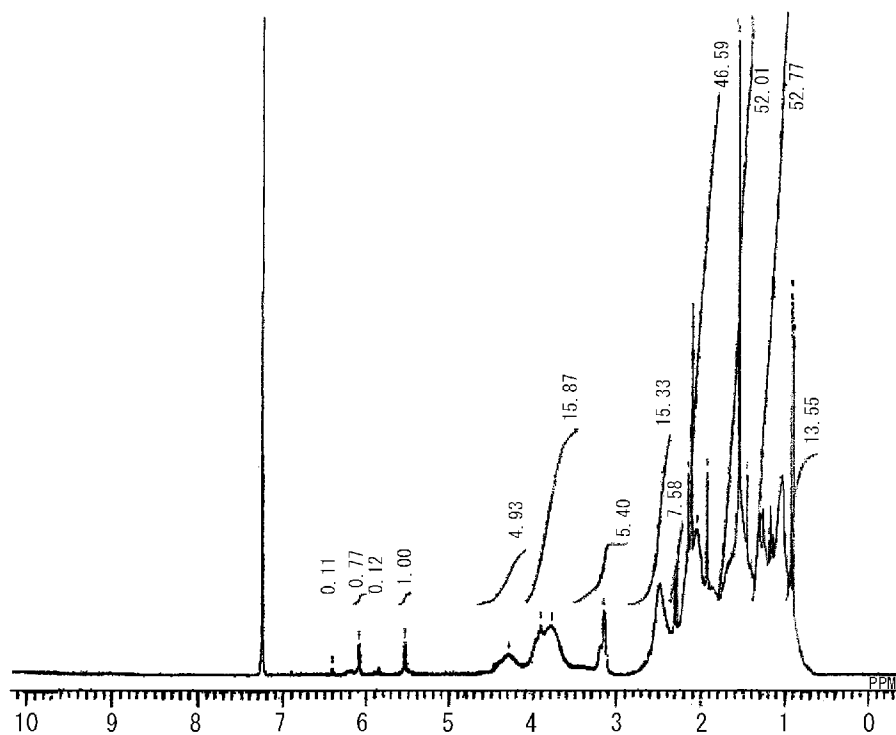
[図5]



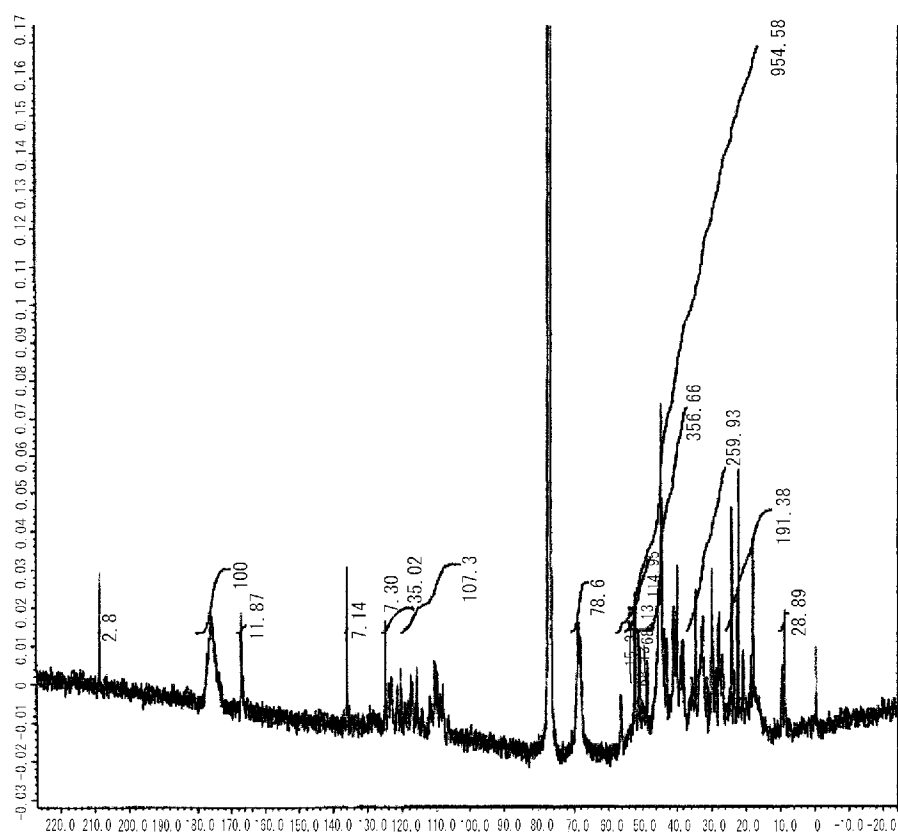
[図6]



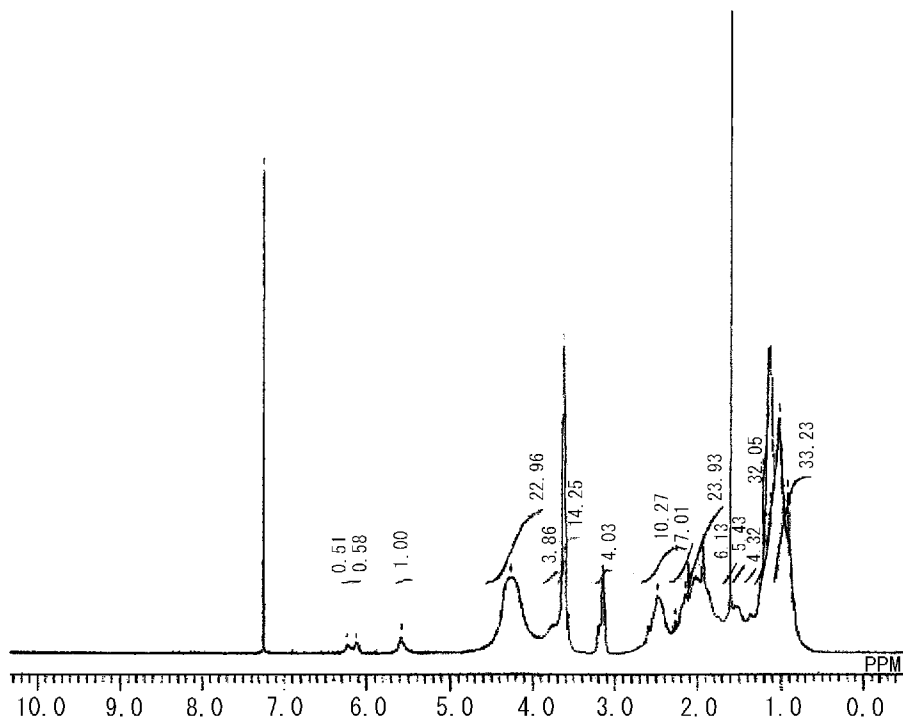
[図7]



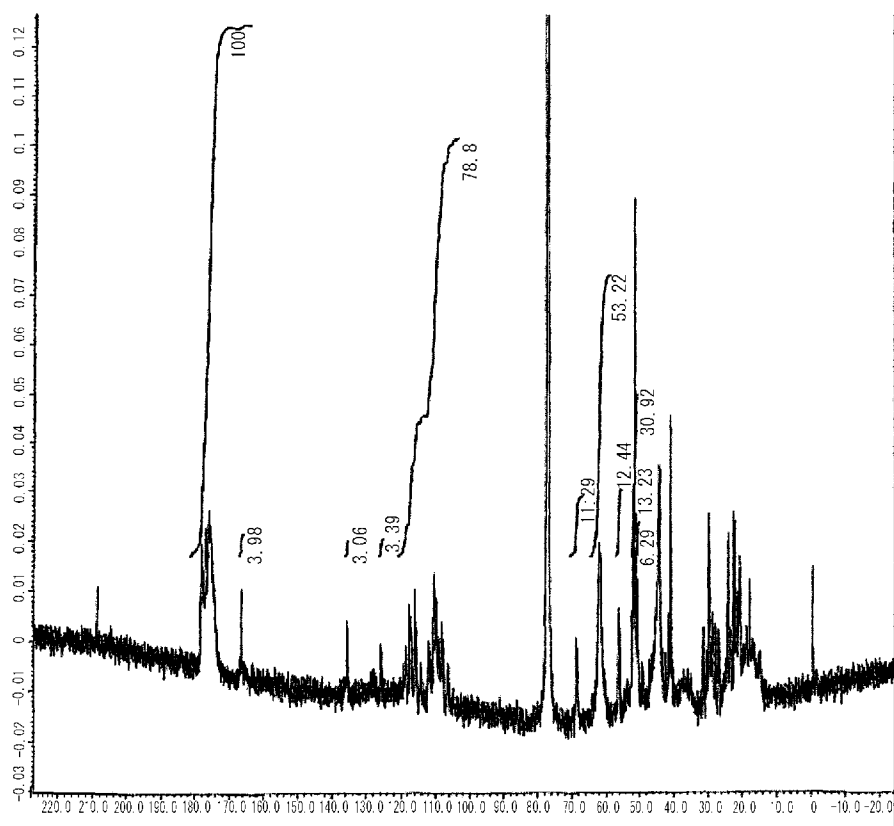
[図8]



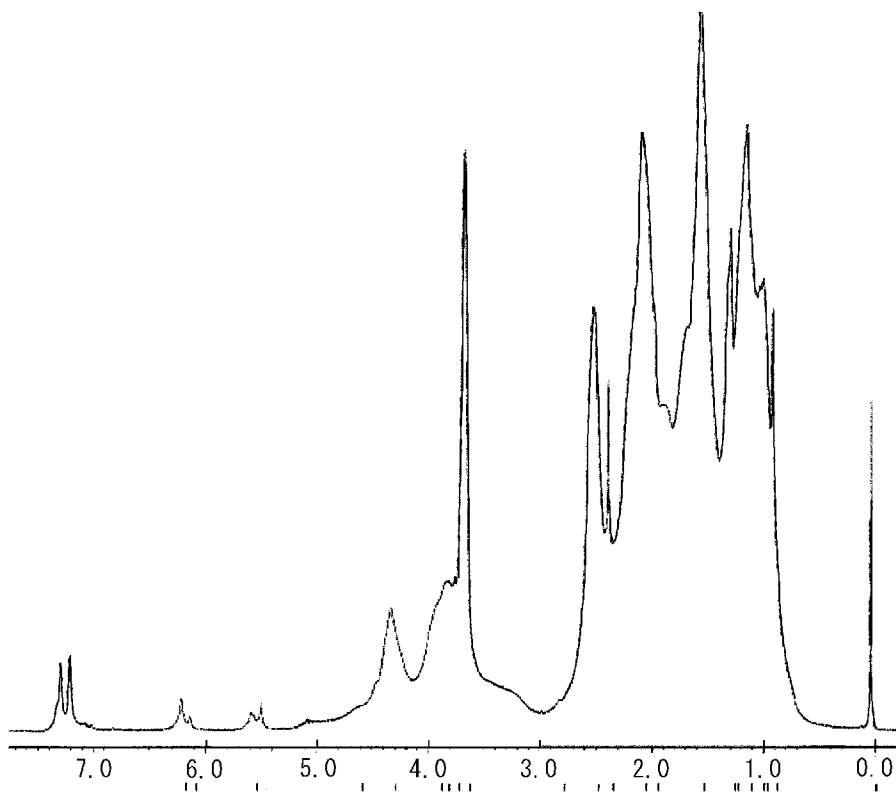
[図9]



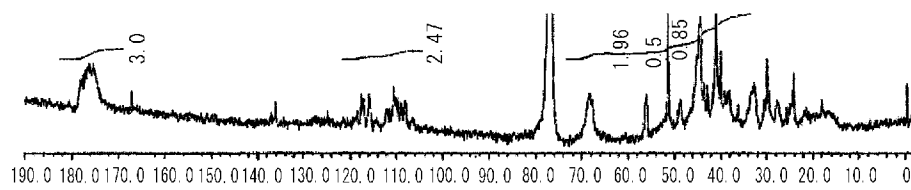
[図10]



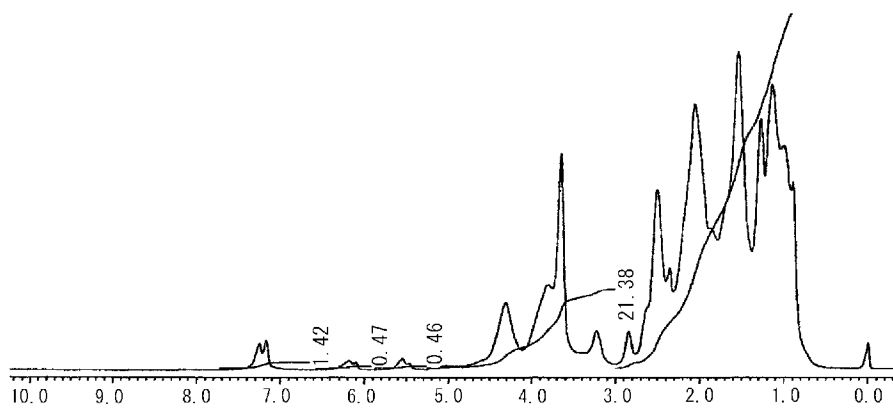
[図11]



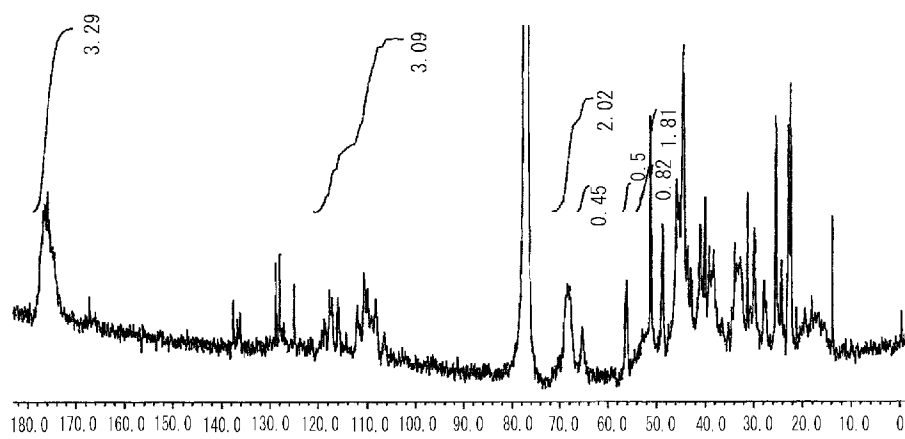
[図12]



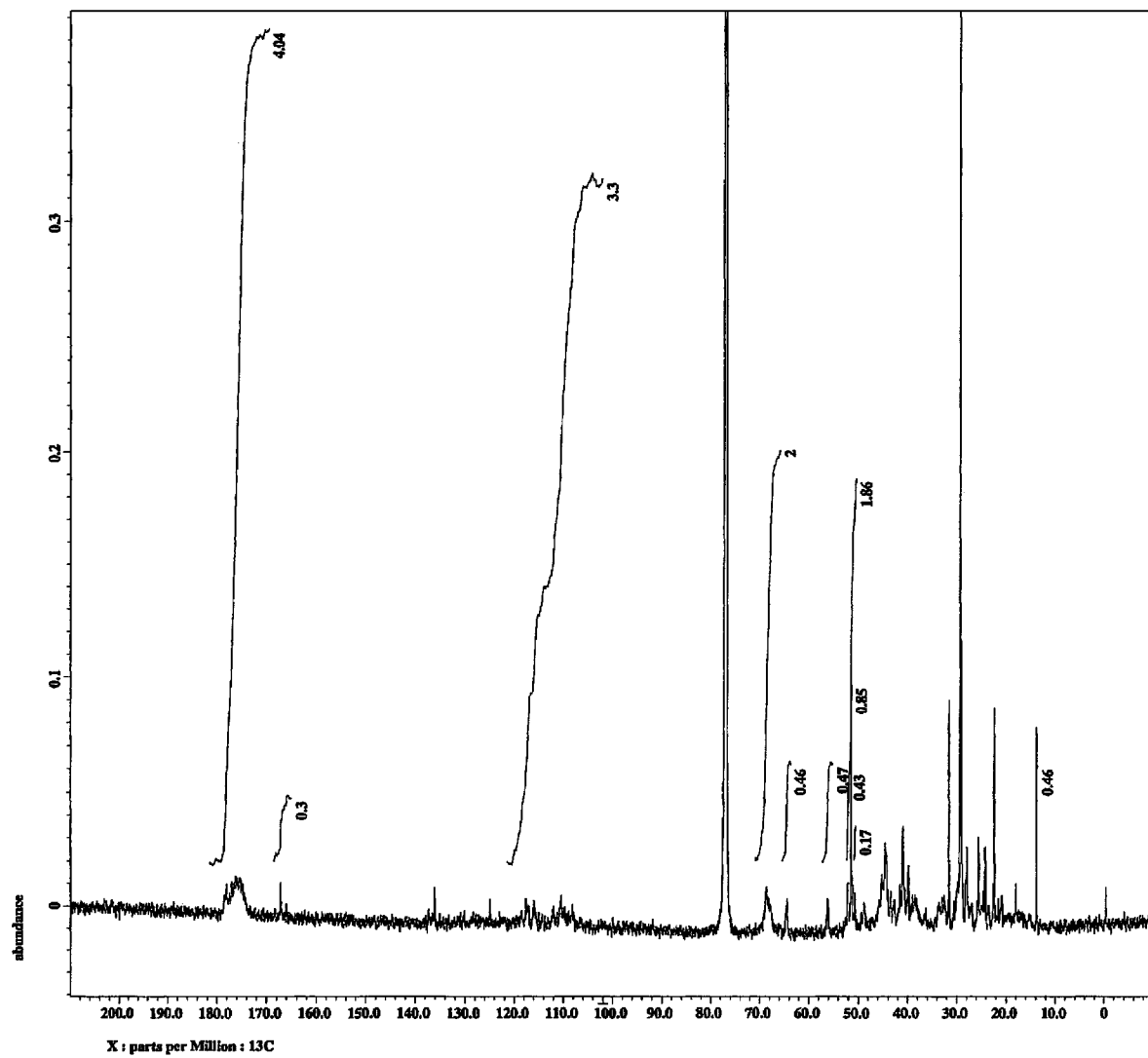
[図13]

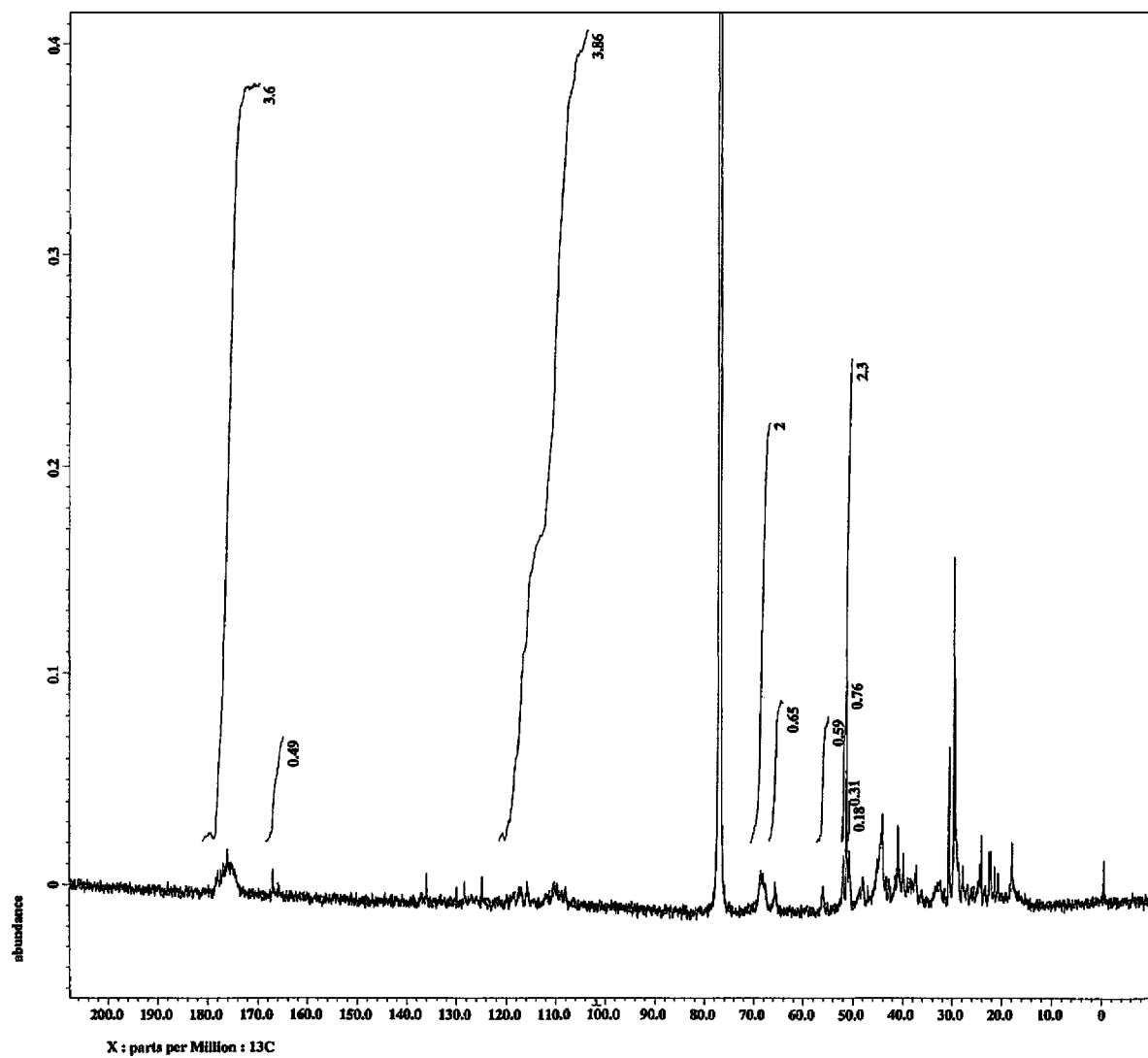


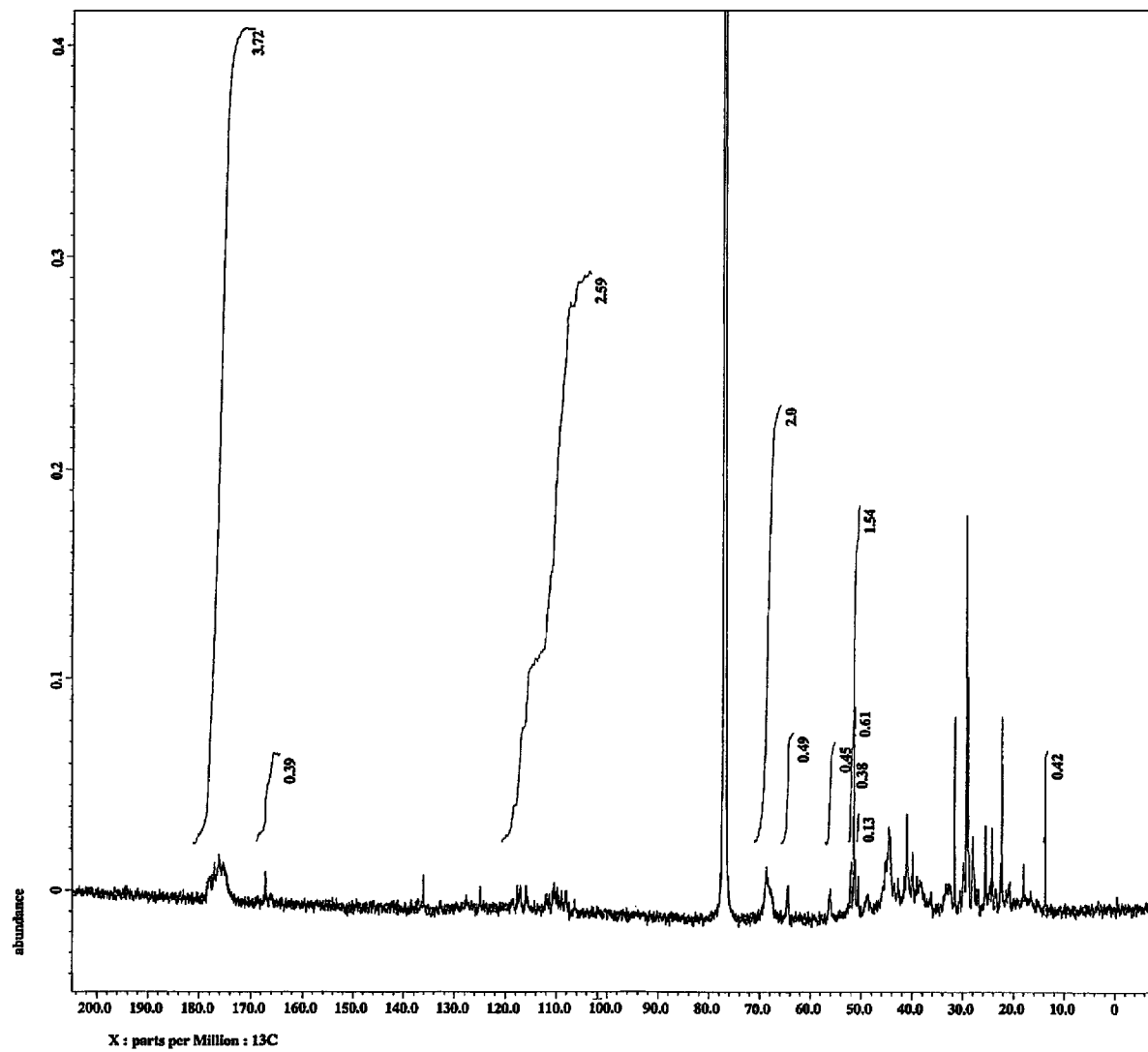
[図14]



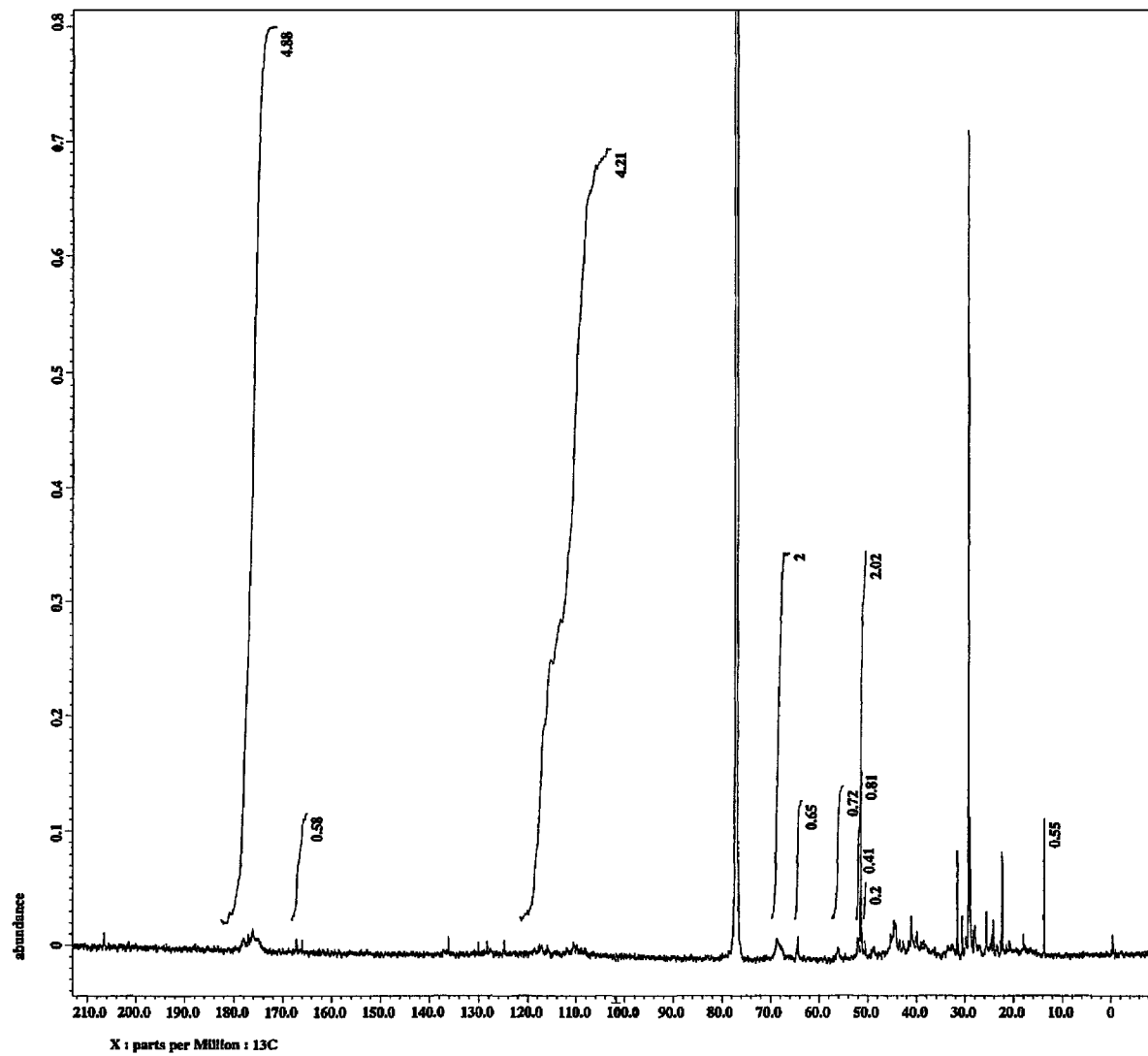
[図15]



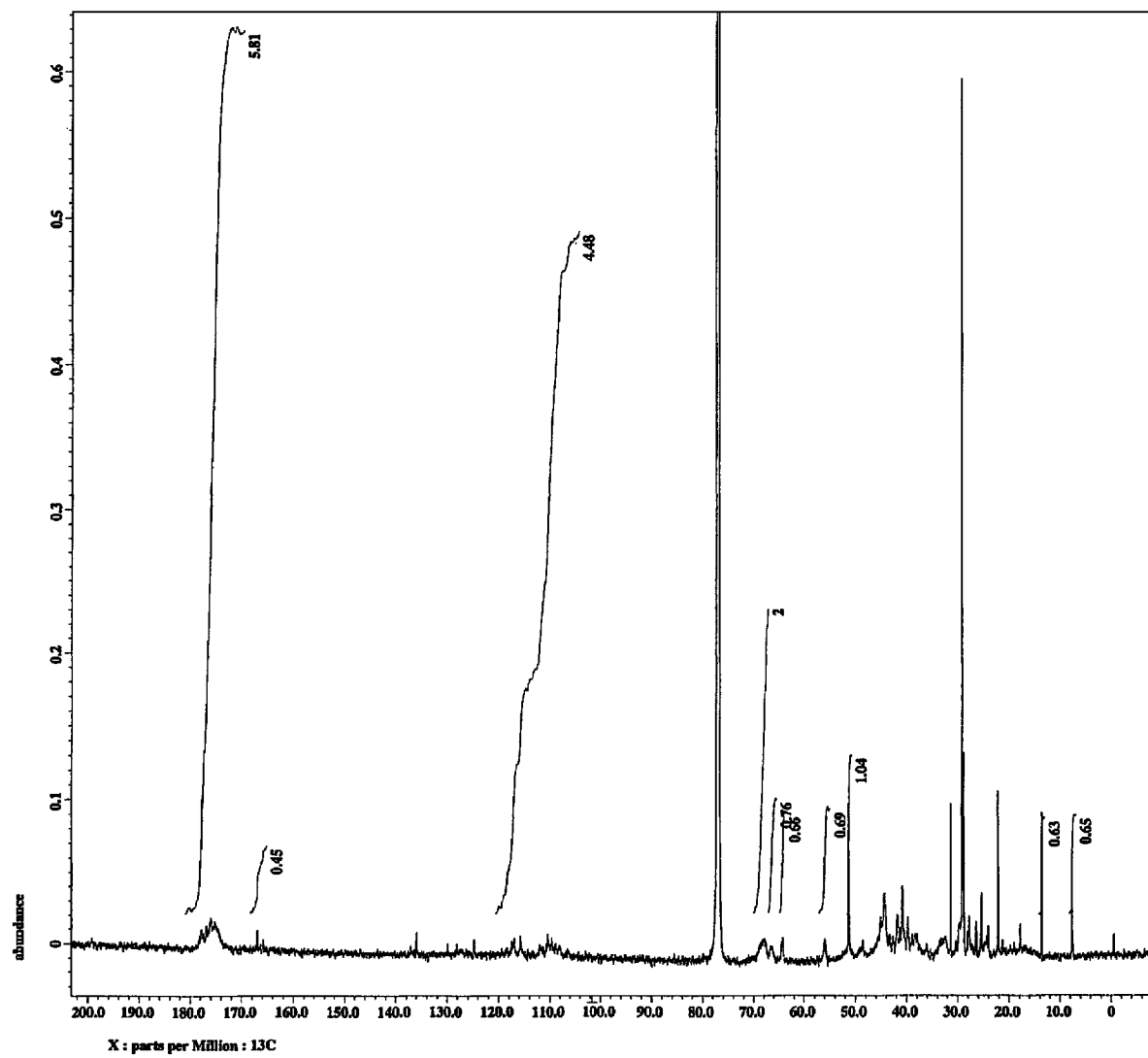
[16]

[17]

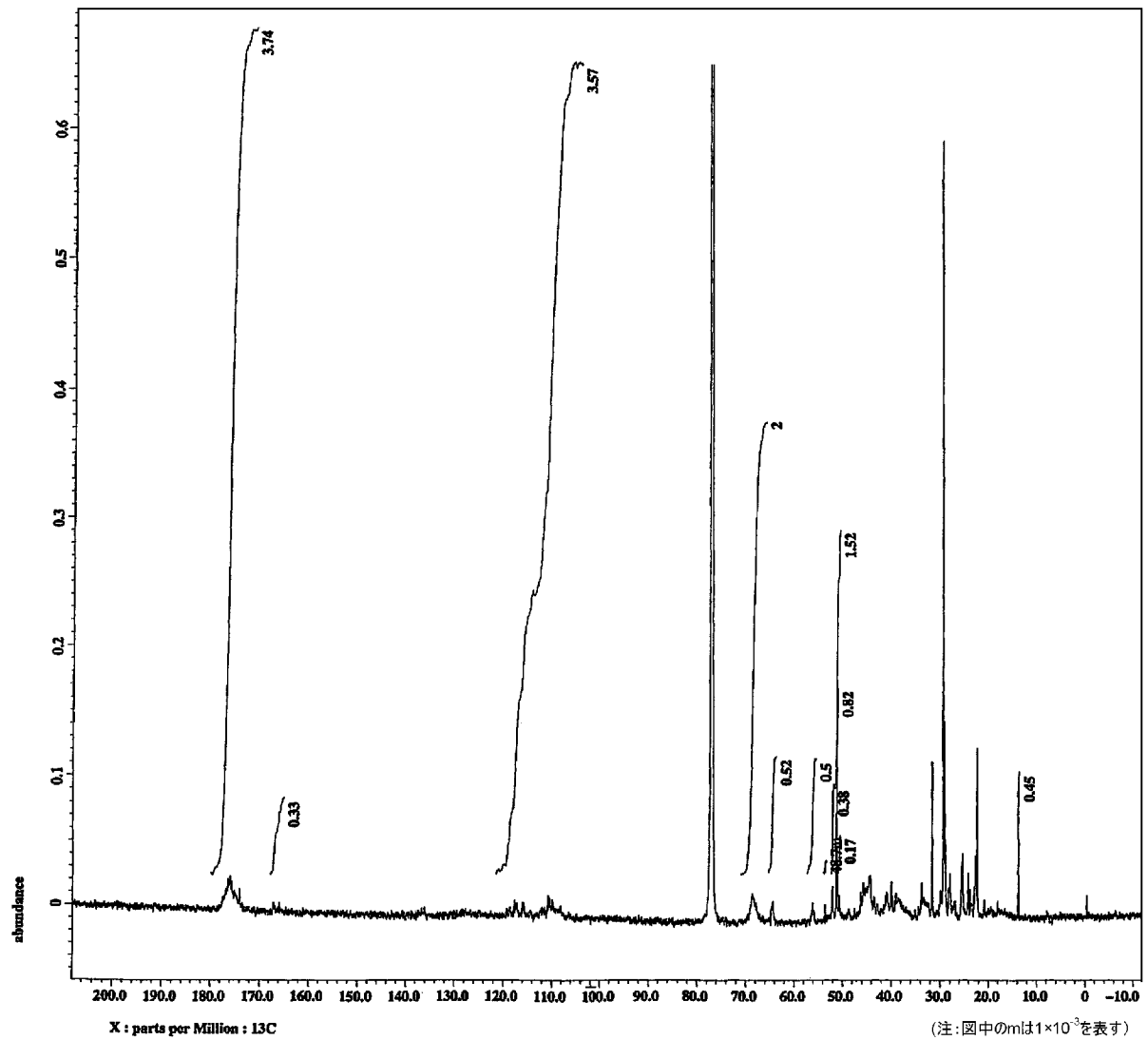
[18]



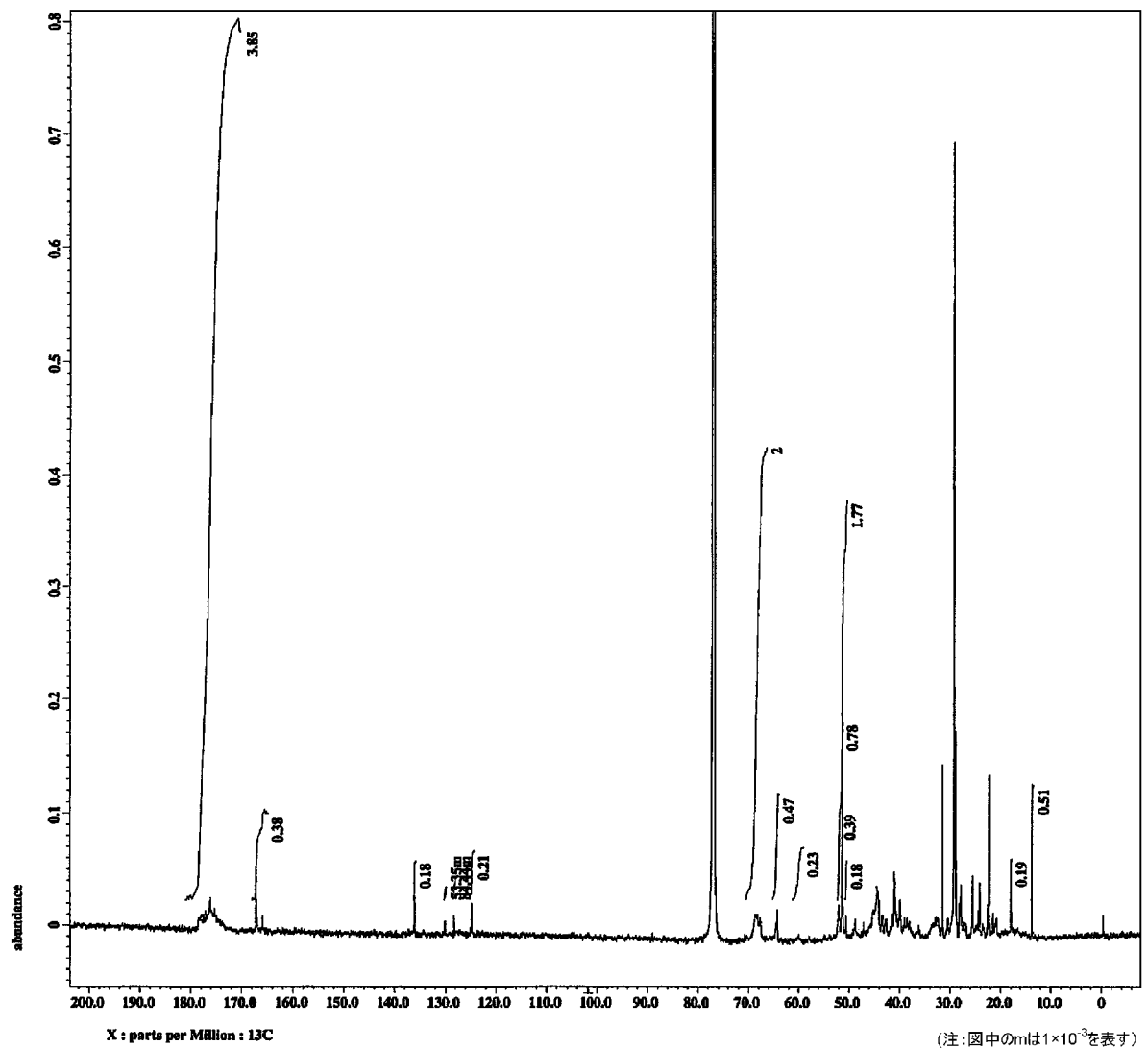
[19]



[図20]



[図21]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077824

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F220/30(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F12/00-34/04, G03F7/004, G03F7/038, C08L1/00-101/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-237303 A (Fujifilm Corp.), 21 October 2010 (21.10.2010), claims 1 to 3 (Family: none)	1-24
A	JP 2003-277443 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 02 October 2003 (02.10.2003), claims 1 to 52 & US 2003/0125511 A1 & DE 10251667 A & KR 10-2003-0037674 A	1-24
A	JP 5-239155 A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), 17 September 1993 (17.09.1993), claim 1 (Family: none)	1-24

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 February, 2012 (28.02.12)

Date of mailing of the international search report
19 March, 2012 (19.03.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/077824

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-148578 A (Menicon Co., Ltd.), 27 May 1994 (27.05.1994), claims 1, 2 & US 5416180 A & EP 600269 A2	1-24
A	JP 7-252325 A (Nitto Denko Corp.), 03 October 1995 (03.10.1995), claims 1 to 10 (Family: none)	1-24
A	JP 8-283345 A (Menicon Co., Ltd.), 29 October 1996 (29.10.1996), claims 1 to 7 & US 5741830 A & EP 729041 A2	1-24
A	JP 11-56998 A (Menicon Co., Ltd.), 02 March 1999 (02.03.1999), claims 1 to 8 & US 6140438 A & EP 898972 A2	1-24
A	JP 60-248713 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 December 1985 (09.12.1985), claims 1 to 4 & US 4609715 A & GB 2159166 A	1-24
A	JP 52-138070 A (Maruzen Sekiyu Kabushiki Kaisha), 17 November 1977 (17.11.1977), claims (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F220/30(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F 12/00-34/04, G03F7/004, G03F7/038, C08L 1/00-101/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAplus(STN), REGISTRY(STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2010-237303 A (富士フイルム株式会社) 2010.10.21, 請求項 1 - 3 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 2003-277443 A (三星電子株式会社) 2003.10.02, 請求項 1 - 5 2 & US 2003/0125511 A1 & DE 10251667 A & KR 10-2003-0037674 A	1-24
A	JP 5-239155 A (東亜合成化学工業株式会社) 1993.09.17, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-24

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 3 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 6-148578 A (株式会社メニコン) 1994. 05. 27, 請求項 1, 2 & US 5416180 A & EP 600269 A2	1-24
A	JP 7-252325 A (日東電工株式会社) 1995. 10. 03, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-24
A	JP 8-283345 A (株式会社メニコン) 1996. 10. 29, 請求項 1 - 7 & US 5741830 A & EP 729041 A2	1-24
A	JP 11-56998 A (株式会社メニコン) 1999. 03. 02, 請求項 1 - 8 & US 6140438 A & EP 898972 A2	1-24
A	JP 60-248713 A (セントラル硝子株式会社) 1985. 12. 09, 特許請求の範囲 1 - 4 & US 4609715 A & GB 2159166 A	1-24
A	JP 52-138070 A (丸善石油株式会社) 1977. 11. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-24