

(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
2011 年 10 月 6 日(06.10.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/122392 A1

- (51) 国際特許分類:
C07C 43/176 (2006.01) C09D 127/22 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01) C09D 201/00 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) C09D 5/16 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/056728
- (22) 国際出願日: 2011 年 3 月 22 日(22.03.2011)
- (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 2010-081974 2010 年 3 月 31 日(31.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): D I C 株式会社(DIC Corporation) [JP/JP]; 〒1748520 東京都板橋区坂下三丁目 3 5 番 5 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 三原 崇 (MIHARA Takashi) [JP/JP]; 〒2858668 千葉県佐倉市坂戸 6 3 1 番地 D I C 株式会社 総合研究所内 Chiba (JP). 鈴木 秀也(SUZUKI Hideya) [JP/JP]; 〒2908585 千葉県市原市八幡海岸通 1 2 番地 D I C 株式会社 千葉工場内 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 河野 通洋(KONO Michihiro); 〒1038233 東京都中央区日本橋三丁目 7 番 2 0 号 D I C 株式会社内 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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 STYRENE COMPOUND AND ACTIVE ENERGY RAY CURABLE COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称: 含フッ素スチレン化合物及びそれを用いた活性エネルギー線硬化性組成物

(57) Abstract: Disclosed is a fluorine-containing styrene compound having a poly-(perfluoro alkylene ethyl) chain and a styryl base on both ends thereof. Said fluorine-containing styrene compound can be used as a material for imparting anti-fouling properties to an active energy ray curable composition. Further, the surface of the cured film obtained by irradiating with active energy rays the active energy ray curable composition to which the fluorine-containing styrene compound has been added shows anti-fouling properties which are stable even when said cured film surface is brought into contact with alkaline or other chemicals.

(57) 要約: 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ことを特徴とする含フッ素スチレン化合物を提供する。該含フッ素スチレン化合物は、活性エネルギー線硬化性組成物に防汚性を付与する材料として用いることができる。また、該含フッ素スチレン化合物を添加した活性エネルギー線硬化性組成物に、活性エネルギー線を照射して得られる硬化塗膜の表面は、アルカリ等の薬品に接触しても安定した防汚性を発揮する。

WO 2011/122392 A1

明 細 書

発明の名称：

含フッ素スチレン化合物及びそれを用いた活性エネルギー線硬化性組成物 技術分野

[0001] 本発明は、硬化塗膜表面に優れた防汚性を付与することができる含フッ素界面活性剤、含フッ素表面改質剤として用いる含フッ素スチレン化合物に関する。また、該含フッ素スチレン化合物を用いた活性エネルギー線硬化性組成物、その硬化物及びその硬化塗膜を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 含フッ素界面活性剤又は含フッ素表面改質剤は、レベリング性、濡れ性、浸透性、ブロッキング防止性、滑り性、撥水撥油性、防汚性などに優れる点から、各種コーティング材料、表面改質剤等に広く使用されている。

[0003] 含フッ素界面活性剤、又は含フッ素表面改質剤（以下、これらを併せて単に「含フッ素界面活性剤」という。）を配合した活性エネルギー線硬化性塗料を塗布、硬化させて得られる硬化塗膜は、優れた防汚性を発現する一方で、硬化塗膜の製造工程において加熱、加湿、酸・アルカリ等の薬品への暴露、汚れ除去のための洗浄・拭き取り等によって、含フッ素界面活性剤の一部が硬化塗膜表面から脱離又は揮発し、硬化塗膜表面の防汚性が低下する問題があった。

[0004] 具体的に、例えば液晶ディスプレイ用偏光板におけるトリアセチルセルロース（以下、「TAC」と略記する。）フィルム等の保護フィルムの表面処理剤の分野では、フィルム表面に指紋や汚れに対する防汚性を付与させるために、含フッ素界面活性剤等が添加された紫外線硬化性ハードコート材が該保護フィルム表面にコーティングされている。ところが、該保護フィルムは、ハードコート材を塗布したハードコート面の反対面に接着性を付与することを目的としてケン化処理（アルカリ処理）が施されるため、この際、ハードコート面へのアルカリ溶液との接触が避けられず、ハードコート面に存在

する含フッ素界面活性剤等が強アルカリ溶液で洗い流されたり、分解されたりすることによって、ハードコート面から脱離して防汚性が低下する問題があった。

[0005] そこで、ケン化処理にも耐え得る含フッ素界面活性剤として、重合性官能基を有し他の材料と重合して硬化塗膜中に固定化させることが提案されている。例えば、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖を有し、その両末端に（メタ）アクリロイル基を有する重合型含フッ素界面活性剤が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。この重合型含フッ素界面活性剤は、重合性基を有しており、活性エネルギー線硬化性組成物への添加剤として用いた場合、該組成物中の重合成分と共有結合により結合し塗膜に固定化されるが、ケン化処理後の防汚性の低下は十分に抑制できない問題があった。

[0006] そこで、ケン化処理後も非常に優れた防汚性を維持する材料が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特許第 2 9 3 1 5 9 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明が解決しようとする課題は、硬化塗膜表面に優れた防汚性を付与することができる含フッ素界面活性剤として用いる含フッ素スチレン化合物を提供することである。また、塗布、硬化させた後に、ケン化処理しても硬化塗膜表面からの前記含フッ素界面活性剤の脱離を抑制することができ、優れた防汚性を付与することができる活性エネルギー線硬化性組成物、その硬化物及びその硬化塗膜を有する物品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者等は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、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化合物

を含有する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化塗膜表面に優れた防汚性を付与させ、ケン化処理しても防汚性の低下を抑制できることを見出し、本発明を完成した。

[0010] すなわち、本発明は、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ことを特徴とする含フッ素スチレン化合物及び該含フッ素スチレン化合物を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に関する。

[0011] さらに、本発明は前記活性エネルギー線硬化性組成物を基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して硬化させてなる硬化物、及び前記活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜を有する物品に関する。

発明の効果

[0012] 本発明の含フッ素スチレン化合物を配合した活性エネルギー線硬化性組成物は、基材に塗布した際に、フッ素原子の他の原子との極性の違いから、該含フッ素スチレン化合物が塗膜表面に偏析し、塗膜表面のみに防汚性等を付与する表面改質が可能である。さらに、前記含フッ素スチレン化合物が有するスチリル基は、活性エネルギー線硬化性組成物中の他の硬化性成分と親和性が高いため、他の硬化性成分が有する重合性基と効率よく重合することができるため、硬化塗膜中に含フッ素スチレン化合物がより強固に固定化されるので、熱処理などを施しても硬化塗膜表面から含フッ素スチレン化合物、又はその分解物の揮発や脱離を抑制することができる。

[0013] また、本発明の含フッ素スチレン化合物を配合した活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜は、ケン化処理に対する耐性が高く、ケン化処理されても防汚性の低下を抑制することができる。したがって、本発明の含フッ素スチレン化合物を配合した活性エネルギー線硬化性組成物は、防汚性の付与が必要であり、かつアルカリによるケン化処理が施される液晶ディスプレイ用偏光板に用いられるTACフィルム用ハードコート材として極めて有用である。

[0014] さらに、本発明の含フッ素スチレン化合物は、液体であるため、活性エネ

ルギー線硬化性組成物への配合が容易である。また、本発明の含フッ素スチレン化合物は、フッ素原子の含有量が高いことから、活性エネルギー線硬化性組成物への少ない配合量で、硬化塗膜へのフッ素原子の含有量を高めることができる。一方、本発明の含フッ素スチレン化合物は、そのまま活性エネルギー線硬化性組成物の 1 成分として用いることができるが、各種含フッ素共重合体の原料モノマーとしても用いることが可能である。

図面の簡単な説明

[0015] [図1] 図 1 は、合成例 1 で得られた含フッ素スチレン化合物の IR スペクトルのチャート図である。

[図2] 図 2 は、合成例 1 で得られた含フッ素スチレン化合物の ^1H -NMR スペクトルのチャート図である。

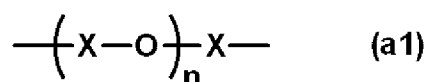
[図3] 図 3 は、合成例 1 で得られた含フッ素スチレン化合物の ^{13}C -NMR スペクトルのチャート図である。

発明を実施するための形態

[0016] 本発明の含フッ素スチレン化合物は、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化合物（A）である。

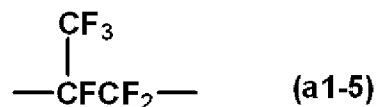
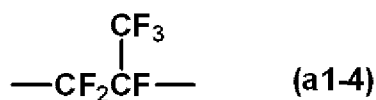
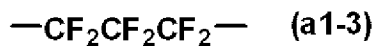
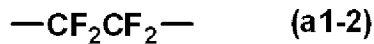
[0017] 本発明の含フッ素スチレン化合物が有するポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖としては、炭素原子数 1～3 の 2 価フッ化炭素基と酸素原子が交互に連結した構造を有するものが挙げられる。炭素原子数 1～3 の 2 価フッ化炭素基は、一種類であっても良いし複数種の混合であっても良く、具体的には、下記構造式（a 1）で表されるものが挙げられる。

[0018] [化1]



（上記構造式（a）中、X は下記構造式（a 1-1）～（a 1-5）であり、構造式（a 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 以上の整数である。）

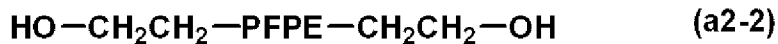
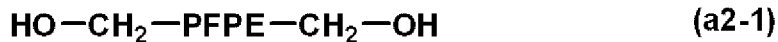
[0019] [化2]



[0020] これらの中でも特に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塗膜が得られる点から前記構造式（a 1－1）で表されるパーフルオロメチレン構造と、前記構造式（a 1－2）で表されるパーフルオロエチレン構造とが共存するものがとりわけ好ましい。ここで、前記構造式（a 1－1）で表されるパーフルオロメチレン構造と、前記構造式（a 1－2）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 1－1）／構造（a 1－2）〕が1／10～10／1となる割合であることが防汚性の点から好ましい。また、前記構造式（a 1）中のnの値は3～100の範囲が好ましく、6～70の範囲がより好ましい。

[0021] 本発明の含フッ素スチレン化合物は、例えば、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a 2）と、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基等の水酸基と反応性を有する官能基を有するスチレン（a 3）とを反応させることにより得ることができる。前記化合物（a 2）としては、例えば、下記一般式（a 2－1）、（a 2－2）等が挙げられる。なお、下記の各構造式中における「—PFPE—」は、上記のポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖を表す。

[0022] [化3]



[0023] また、前記スチレン（a 3）が有するハロゲン化アルキル基のハロゲン原子は、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子のいずれも用いることができる。また、アルキル基は、炭素原子数 1～6 のものが好ましく、直鎖状のものでも分岐状のものでも用いることができる。これらのハロゲン化アルキル基の中でも、前記化合物（a 2）との反応性及び入手の容易さから、クロロメチル基が好ましい。

[0024] 前記スチレン（a 3）は、ビニル基及び前記ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基等の水酸基と反応性を有する官能基以外の置換基を芳香環に有していてもよい。また、ビニル基と、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基等の水酸基と反応性を有する官能基との位置関係はオルト位、メタ位、パラ位のいずれでもよいが、重合性が高い点から、パラ位のものが好ましい。

[0025] 次に、本発明の含フッ素スチレン化合物の製造方法の例として、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a 2）とハロゲン化アルキル基を有するスチレン（a 3）とを反応させる方法について以下に説明する。

[0026] 本発明の含フッ素スチレン化合物は、ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a 2）とハロゲン化アルキル基を有するスチレン（a 3）とを溶媒の存在下又は無溶媒で均一溶液とし、適当な温度にて、必要に応じて触媒を添加し、塩基を滴下して反応させることによって得ることができる。

[0027] 前記化合物（a 2）と前記スチレン（a 3）との反応において使用する溶媒としては、極性溶媒、有機相と水相の 2 相系の溶媒が挙げられる。前記極性溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラ

ン、ジイソプロピルエーテル、ジメチルスルホキシド、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン等が挙げられ、前記有機相に使用する溶媒としては、ベンゼン、トルエン、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、シクロヘキサン、1, 3-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、1, 4-ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0028] 本発明の含フッ素スチレン化合物の製造において使用する塩基としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、水素化ナトリウム、水素化カリウム等のアルカリ金属水素化物、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、トリエチルアミン等のアミンが挙げられる。これら塩基は適当な濃度の水溶液として用いることもできる。前記塩基の量は、前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a 2）の水酸基に対して、1. 05～5モル%の範囲で用いることが好ましい。

[0029] また、本発明の含フッ素スチレン化合物の製造において使用する触媒としては、各種オニウム塩が挙げられ、例えば、テトラ-*n*-ブチルアンモニウムブロマイド、硫酸水素テトラ-*n*-ブチルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、トリカプリルメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム化合物；テトラ-*n*-ブチルホスホニウムブロマイド、ベンジルトリフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムクロライド、テトラフェニルホスホニウムブロマイド等の四級ホスホニウム化合物；ベンジルテトラメチレンスルホニウムブロマイド等の三級スルホニウム化合物などが挙げられる。これらの触媒は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。また、触媒の使用量は、前記スチレン（a 3）の量に対して、1～50モル%の範囲、より好ましくは3～30モル%の範囲で用いるのが好ましい。

[0030] また、反応温度としては、0～150℃の範囲が好ましいが、原料、生成物の重合反応を防止するため、重合禁止剤の存在下で80℃以下とすること

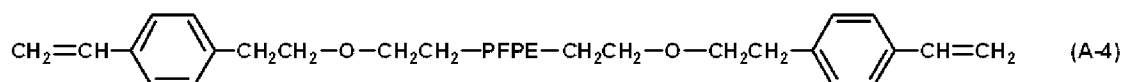
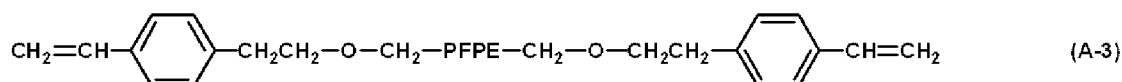
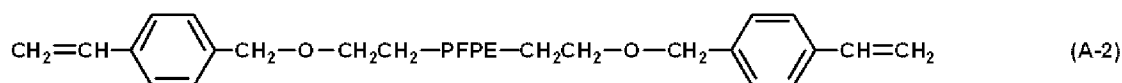
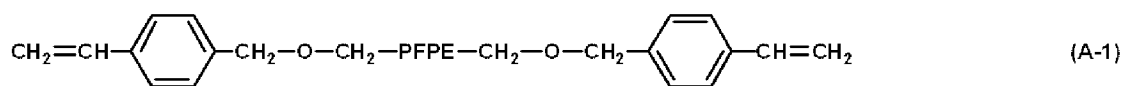
が好ましい。前記重合禁止剤としては、例えば、*p*-メトキシフェノール、2, 4-ジメチル-6-*t*-ブチルフェノール等のフェノール系重合禁止剤；ジメチルジチオカルバミン酸銅等のカルバミン酸金属塩系重合禁止剤が挙げられる。これらの重合禁止剤は、1種類のみで用いることも2種以上併用することもできる。また、重合禁止剤の使用量は、前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a 2）と前記ハロゲン化アルキル基を有するスチレン（a 3）との合計量に対して、100～1,000ppmの範囲で用いるのが好ましい。

[0031] なお、反応終点は、例えば、IRスペクトル測定又は¹H-NMRスペクトル測定により、前記化合物（a 2）が有する水酸基由来のピークの消失により反応終了とし、反応時間は、通常、2～50時間の範囲であることが好ましい。

[0032] 上記の製造方法により得られた前記化合物（A）は、公知の回収、精製方法により、生成した塩の除去、使用した溶媒の除去、未反応原料の回収等を行うことによって、高収率、高純度のものとすることができる。例えば、反応液から生成塩をろ過分離した後、ろ液を水洗後分液して生成物を分離する。次いで、分離した生成物をメタノール等の有機溶剤で洗浄し、分液して生成物を分離後、残留する有機溶剤を留去して濃縮することにより、容易に目的物を得ることができる。

[0033] 本発明の含フッ素スチレン化合物の具体例としては、下記一般式（A-1）～（A-4）等が挙げられる。

[0034] [化4]



- [0035] 本発明の含フッ素スチレン化合物は、活性エネルギー線硬化性組成物に添加する含フッ素界面活性剤として用いることができ、硬化塗膜に優れた防汚性を付与できる。
- [0036] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、本発明の含フッ素スチレン化合物を配合したものであるが、その主成分としては、活性エネルギー線硬化性樹脂（B）又は活性エネルギー線硬化性単量体（C）を含有する。なお、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、活性エネルギー線硬化性樹脂（B）と活性エネルギー線硬化性単量体（C）とは、それぞれ単独で用いてもよいが、併用しても構わない。また、本発明の含フッ素スチレン化合物は、当該活性エネルギー線硬化性組成物において、含フッ素界面活性剤として用いることが好ましい。
- [0037] 前記活性エネルギー線硬化性樹脂（B）は、ウレタン（メタ）アクリレート樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ポリエステル（メタ）アクリレート樹脂、アクリル（メタ）アクリレート樹脂、マレイミド基を有する樹脂等が挙げられるが、本発明では、特に透明性や低収縮性等の点からウレタン（メタ）アクリレート樹脂が好ましい。
- [0038] 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的一方、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的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的一方又は両方をいう。
- [0039] ここで用いるウレタン（メタ）アクリレート樹脂は、脂肪族ポリイソシアネート化合物又は芳香族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物とを反応させて得られるウレタン結合と（メタ）アクリロイル基とを有する樹脂が挙げられる。
- [0040] 前記脂肪族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ヘプタメチレンジイソシアネート、オクタメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、2-メチルー1, 5-ペンタン

ジイソシアネート、3-メチルー1, 5-ペンタンジイソシアネート、ドデカメチレンジイソシアネート、2-メチルペンタメチレンジイソシアネート、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ノルボルナンジイソシアネート、水素添加ジフェニルメタンジイソシアネート、水素添加トリレンジイソシアネート、水素添加キシリレンジイソシアネート、水素添加テトラメチルキシリレンジイソシアネート、シクロヘキシルジイソシアネート等が挙げられ、また、芳香族ポリイソシアネート化合物としては、トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等が挙げられる。

[0041] 一方、水酸基を有するアクリレート化合物としては、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、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, 5-ペンタンジオールモノ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールモノ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸ネオペンチルグリコールモノ（メタ）アクリレート等の2価アルコールのモノ（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、エトキシ化トリメチロールプロパン（メタ）アクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリンジ（メタ）アクリレート、ビス（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の3価のアルコールのモノ又はジ（メタ）アクリレート、あるいは、これらのアルコール性水酸基の一部をε-カプロラクトンで変性した水酸基を有するモノ及びジ（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、ジトリメチロールプロパントリ（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1官能の水酸

基と3官能以上の(メタ)アクリロイル基を有する化合物、あるいは、該化合物をさらに ε -カプロラクトンで変性した水酸基を有する多官能(メタ)アクリレート; ジプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ジ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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物; 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、ポリオキシブチレン-ポリオキシプロピレンモノ(メタ)アクリレート等のブロック構造のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物; 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(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)アクリレート等のランダム構造のオキシアルキレン鎖を有する(メタ)アクリレート化合物等が挙げられる。

[0042] 上記した脂肪族ポリイソシアネート化合物又は芳香族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有するアクリレート化合物との反応は、ウレタン化触媒の存在下、常法により行うことができる。ここで使用し得るウレタン化触媒は、具体的には、ピリジン、ピロール、トリエチルアミン、ジエチルアミン、ジブチルアミンなどのアミン類、トリフェニルホスフィン、トリエチルホスフィンなどのホフィン類、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、オクチル酸錫などの有機錫化合物、オクチル酸亜鉛などの有機金属化合物が挙げられる。

[0043] これらのウレタンアクリレート樹脂の中でも特に脂肪族ポリイソシアネート化合物と水酸基を有する(メタ)アクリレート化合物とを反応させて得られるものが硬化塗膜の透明性に優れ、かつ、活性エネルギー線に対する感度が良好で硬化性に優れる点から好ましい。

[0044] 次に、不飽和ポリエステル樹脂は、 α 、 β -不飽和二塩基酸又はその酸無水物、芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物、及び、グリコール類の重縮合によって得られる硬化性樹脂であり、 α 、 β -不飽和二塩基酸又はその酸無

水物としては、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロロマレイン酸、及びこれらのエステル等が挙げられる。芳香族飽和二塩基酸又はその酸無水物としては、フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ニトロフタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸、ハロゲン化無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。脂肪族あるいは脂環族飽和二塩基酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、グルタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸及びこれらのエステル等が挙げられる。グリコール類としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチルプロパン-1, 3-ジオール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ビスフェノールA、水素化ビスフェノールA、エチレングリコールカーボネート、2, 2-ジ(4-ヒドロキシプロポキシ)フェニルプロパン等が挙げられ、その他にエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等の酸化物も同様に使用できる。

[0045] 次に、エポキシビニルエステル樹脂としては、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、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂のエポキシ基に（メタ）アクリル酸を反応させて得られるものが挙げられる。

[0046] また、マレイミド基を有する樹脂としては、N-ヒドロキシエチルマレイミドとイソホロンジイソシアネートとをウレタン化して得られる2官能マレイミドウレタン化合物、マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコールとをエステル化して得られる2官能マレイミドエステル化合物、マレイミドカプロン酸とペンタエリスリトールのテトラエチレンオキサイド付加物とをエステル化して得られる4官能マレイミドエステル化合物、マレイミド酢酸と多価アルコール化合物とをエステル化して得られる多官能マレイミドエステ

ル化合物等が挙げられる。これらの活性エネルギー線硬化性樹脂（B）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0047] 前記活性エネルギー線硬化性単量体（C）としては、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジ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、数平均分子量が150～1000の範囲にあるポ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、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、数平均分子量が150～1000の範囲にあるポリ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、1，3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1，6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ヒドロキシピバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールA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、ペンタエリスルトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスルトールテトラ（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、ジペンタエリスルトールペンタ（メタ）アクリレート、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、t-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（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、ラウリル（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）アクリレート等の脂肪族アルキル（メタ）アクリレート、グリセロール（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、2-ブトキシエチル（メタ）アクリレート、2-（ジエチルアミ

ノ) エチル (メタ) アクリレート、2- (ジメチルアミノ) エチル (メタ) アクリレート、 γ - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシジエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシジプロピレングリコール (メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ノニル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、フェノキシエチル (メタ) アクリレート、フェノキシジ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、ポリブタジエン (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、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、ポリスチリルエチル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (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、ジシクロペンテニル (メタ) アクリレート、イソボルニル (メタ) アクリレート、メトキシ化シクロデカトリエン (メタ) アクリレート、フェニル (メタ) アクリレート ; マレイミド、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-ブチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-オクチルマレイミド、N-ドデシルマレイミド、N-ステアシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-プロピルカーボネート、N-エチル- (2-マレイミドエチル) カーバメート、N, N-ヘキサメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス (3-マレイミドプロピル) エーテル、ビス (2-マレイミドエチル) カーボネート、1, 4-ジマレイミドシクロヘキサン等のマレイミド類などが挙げられる。

[0048] これらのなかでも特に硬化塗膜の硬度に優れる点からトリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスルトールトリ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスルトールヘキサ (メタ) アクリレート、ペンタエリスルトールテトラ (メタ) アクリレート等の3官能以上の多官能 (メタ) ア

クリレートが好ましい。これらの活性エネルギー線硬化性単量体（C）は、単独で用いることも2種以上併用することもできる。

[0049] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物において、本発明の含フッ素スチレン化合物を含フッ素界面活性剤として使用する場合、その使用量は、前記活性エネルギー線硬化性樹脂（B）及び活性エネルギー線硬化性単量体（C）の合計100質量部に対して、0.01～10質量部の範囲であることが好ましく、0.1～5質量部の範囲であることがより好ましい。本発明の含フッ素スチレン化合物の使用量がこの範囲であれば、レベリング性、撥水撥油性、防汚性を十分なものにすることができ、該組成物の硬化後の硬度や透明性も十分なものとすることができる。

[0050] 本発明の含フッ素スチレン化合物を用いた活性エネルギー線硬化性組成物は、基材に塗布後、活性エネルギー線を照射することで硬化塗膜とすることができる。この活性エネルギー線とは、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線をいう。活性エネルギー線として紫外線を照射して硬化塗膜とする場合には、該含フッ素スチレン化合物又は活性エネルギー線硬化性組成物中に光重合開始剤（D）を添加し、硬化性を向上することが好ましい。また、必要であればさらに光増感剤を添加して、硬化性を向上することもできる。一方、電子線、 α 線、 β 線、 γ 線のような電離放射線を用いる場合には、光重合開始剤や光増感剤を用いなくても速やかに硬化するので、特に光重合開始剤（D）や光増感剤を添加する必要はない。

[0051] 前記光重合開始剤（D）としては、分子内開裂型光重合開始剤及び水素引き抜き型光重合開始剤が挙げられる。分子内開裂型光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、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、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-

2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)ブタノン等のアセトフェノン系化合物；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシド、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シド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル等が挙げられる。

[0052] 一方、水素引き抜き型光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、*o*-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(*t*-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン等のチオキサントン系化合物；ミヒラーケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノン等のアミノベンゾフェノン系化合物；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン等が挙げられる。

[0053] 上記の光重合開始剤(D)の中でも、活性エネルギー線硬化性組成物中の前記活性エネルギー線硬化性樹脂(B)及び活性エネルギー線硬化性単量体(C)との相溶性に優れる点から、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、及びベンゾフェノンが好ましく、特に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが好ましい。これらの光重合開始剤(D)は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0054] また、前記光増感剤としては、例えば、脂肪族アミン、芳香族アミン等のアミン類、*o*-トリルチオ尿素等の尿素類、ナトリウムジエチルジチオホスフェート、*s*-ベンジルイソチウロニウム-*p*-トルエンスルホネート等の硫黄化合物などが挙げられる。

[0055] これらの光重合開始剤及び光増感剤の使用量は、活性エネルギー線硬化性組成物中の不揮発成分 100 質量部に対し、各々 0.01～20 質量部が好ましく、0.1～15 質量部がより好ましく、0.3～7 質量部がさらに好ましい。

[0056] さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、用途、特性等の目的に応じ、本発明の効果を損なわない範囲で、粘度や屈折率の調整、あるいは、塗膜の色調の調整やその他の塗料性状や塗膜物性の調整を目的に各種の配合材料、例えば、各種有機溶剤、アクリル樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、ポリスチレン樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、石油樹脂、フッ素樹脂等の各種樹脂、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）、ポリエチレン、ポリプロピレン、カーボン、酸化チタン、アルミナ、銅、シリカ微粒子等の各種の有機又は無機粒子、重合開始剤、重合禁止剤、帯電防止剤、消泡剤、粘度調整剤、耐光安定剤、耐候安定剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、防錆剤、スリップ剤、ワックス、艶調整剤、離型剤、相溶化剤、導電調整剤、顔料、染料、分散剤、分散安定剤、シリコーン系、炭化水素系界面活性剤等を併用することができる。

[0057] 上記の各配合成分中、有機溶媒は、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の溶液粘度を適宜調整する上で有用であり、特に薄膜コーティングを行うためには、膜厚を調整することが容易となる。ここで使用できる有機溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノール、t-ブタノール等のアルコール類；酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類などが挙げられる。これらの溶剤は、単独で用いることも、2種以上を併用することもできる。

[0058] ここで有機溶媒の使用量は、用途や目的とする膜厚や粘度によって異なるが、硬化成分の全質量に対して、質量基準で、0.5～4 倍量の範囲である

ことが好ましい。

- [0059] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を硬化させる活性エネルギー線としては、上記の通り、紫外線、電子線、 α 線、 β 線、 γ 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。
- [0060] これらの中でも特に紫外線であることが好ましく、酸素等による硬化阻害を避けるため、窒素ガス等の不活性ガス雰囲気下で、紫外線を照射することが好ましい。また、必要に応じて熱をエネルギー源として併用し、紫外線にて硬化した後、熱処理を行ってもよい。
- [0061] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の塗工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、ホイーラーコーター、スピコーター、ディッピング、スクリーン印刷、スプレー、アプリケーション、バーコーター等を用いた塗布方法、あるいは各種金型を用いた成形方法等が挙げられる。
- [0062] 本発明の含フッ素スチレン化合物は、塗材に含フッ素界面活性剤として添加することで、その塗材にレベリング性を付与することもできるため、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、高いレベリング性を有する。
- [0063] さらに、本発明の含フッ素スチレン化合物を配合した樹脂組成物を熱硬化して、硬化物又は硬化塗膜とすることもできる。
- [0064] 本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて防汚性（撥インク性、耐指紋性等）を付与できる物品としては、TACフィルム等の液晶ディスプレイ（LCD）の偏光板用フィルム；プラズマディスプレイ（PDP）、有機ELディスプレイ等の各種ディスプレイ画面；タッチパネル；携帯電話等の電子端末の筐体又は画面；液晶ディスプレイ用カラーフィルター（以下、「

CF」という。)用透明保護膜;液晶TFTアレイ用有機絶縁膜;電子回路形成用インクジェットインク;CD、DVD、ブルーレイディスク等の光学記録媒体;インサートモールド(IMD、IMF)用転写フィルム;コピー機、プリンター等のOA機器用ゴムローラー;コピー機、スキャナー等のOA機器の読み取り部のガラス面;カメラ、ビデオカメラ、メガネ等の光学レンズ;腕時計等の時計の風防、ガラス面;自動車、鉄道車輛等の各種車輛のウィンドウ;太陽電池用カバーガラス又はフィルム;化粧板等の各種建材;住宅の窓ガラス;家具等の木工材料、人工・合成皮革、家電の筐体等の各種プラスチック成形品、FRP浴槽などが挙げられる。これらの物品表面に本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を塗布し、紫外線等の活性エネルギー線を照射して硬化塗膜を形成することで、物品表面に防汚性を付与することができる。また、本発明の含フッ素スチレン化合物を各物品に適した各種塗料に添加し、塗布・乾燥することで、物品表面に防汚性を付与することも可能である。

[0065] また、本発明の含フッ素スチレン化合物を添加し、レベリング性を向上するとともに、塗膜に防汚性(撥インク性、耐指紋性等)や耐薬品性を付与できる塗材としては、TACフィルム等のLCDの偏光板用フィルムのハードコート材、アンチグレア(AG:防眩)コート材又は反射防止(LR)コート材;プラズマディスプレイ、有機ELディスプレイ(PDP)等の各種ディスプレイ画面用ハードコート材;タッチパネル用ハードコート材;CFに使用されるRGBの各画素を形成するためのカラーレジスト、印刷インク、インクジェットインク又は塗料;CFのブラックマトリックス用のブラックレジスト、印刷インク、インクジェットインク又は塗料;プラズマディスプレイ(PDP)、有機ELディスプレイ等の画素隔壁用樹脂組成物;携帯電話の等の電子端末筐体用塗料又はハードコート材;携帯電話の画面用ハードコート材;CF表面を保護する透明保護膜用塗料;液晶TFTアレイの有機絶縁膜用塗料;電子回路形成用インクジェットインク;CD、DVD、ブルーレイディスク等の光学記録媒体用ハードコート材;インサートモールド(

I M D、I M F) 用転写フィルム用ハードコート材；コピー機、プリンター等のO A機器用ゴムローラー用コート材；コピー機、スキャナー等のO A機器の読み取り部のガラス用コート材；カメラ、ビデオカメラ、メガネ等の光学レンズ用コート材；腕時計等の時計の風防、ガラス用コート材；自動車、鉄道車輛等の各種車輛のウィンドウ用コート材；太陽電池用カバーガラス又はフィルムの反射防止膜用塗料；化粧板等の各種建材用印刷インキ又は塗料；住宅の窓ガラス用コート材；家具等の木工用塗料；人工・合成皮革用コート材；家電の筐体等の各種プラスチック成形品用塗料又はコート材；F R P浴槽用塗料又はコート材などが挙げられる。

[0066] さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いて耐擦傷性（耐スクラッチ性）及び防汚性を付与できる物品としては、L C Dのバックライト部材であるプリズムシート又は拡散シート等が挙げられる。また、プリズムシート又は拡散シート用コート材に本発明の含フッ素スチレン化合物を添加することで、該コート材のレベリング性を向上するとともに、コート材の塗膜に耐擦傷性（耐スクラッチ性）及び防汚性を付与することができる。

[0067] また、本発明の含フッ素スチレン化合物の硬化塗膜は低屈折率であるため、L C D等の各種ディスプレイ表面への蛍光灯等の映り込みを防止する反射防止層中の低屈折率層用塗材としても用いることができる。また、反射防止層用の塗材、特に反射防止層中の低屈折率層用塗材に本発明の含フッ素スチレン化合物を添加することで、塗膜の低屈折率を維持しつつ、塗膜表面に防汚性を付与することもできる。

[0068] さらに、本発明の含フッ素スチレン化合物又は活性エネルギー線硬化性組成物を用いることができるその他の用途として、光ファイバクラッド材、導波路、液晶パネルの封止材、各種光学用シール材、光学用接着剤等が挙げられる。

[0069] 特に、L C D用偏光板の保護フィルム用コート材用途のうち、アンチグレアコート材として本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を用いる場合、上記した各組成のうち、シリカ微粒子、アクリル樹脂微粒子、ポリスチレン樹

脂微粒子等の無機又は有機微粒子を、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物中の硬化成分の全質量の0.1～0.5倍量となる割合で配合することで防眩性に優れたものとなるため好ましい。

[0070] また、本発明の含フッ素スチレン化合物又は活性エネルギー線硬化性組成物を、LCD用偏光板の保護フィルム用アンチグレアコート材に用いる場合、コート材を硬化させる前に凹凸の表面形状の金型に接触させた後、金型と反対側から活性エネルギー線を照射して硬化し、コート層の表面をエンボス加工して防眩性を付与する転写法にも適用できる。

実施例

[0071] 以下に本発明を具体的な実施例を挙げてより詳細に説明する。なお、得られた含フッ素スチレン化合物のIRスペクトル、NMRスペクトル及びGPCの測定条件は下記の通りである。

[0072] [IRスペクトル測定方法]

株式会社島津製作所製「IR Prestige-21」の測定装置を用いて、試料溶液をKBr板に極少量滴下して溶剤を乾燥後、測定を行った。

[0073] [¹H-NMR及び¹³C-NMRスペクトル測定方法]

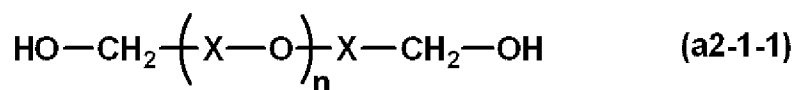
日本電子株式会社製「AL-400」を用いて、試料のアセトン-d₆溶液を分析して構造解析を行った。

[0074] (実施例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、下記式(a2-1-1)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200質量部、p-クロロメチルスチレン123.4質量部、p-メトキシフェノール0.06質量部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドの50質量%水溶液32.3質量部及びヨウ化カリウム1.35質量部を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を45℃に昇温させ、水酸化ナトリウムの49質量%水溶液9.2質量部を2時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃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49質量%水溶液37.1質量部を4時間かけ

て滴下した後、さらに１５時間反応した。

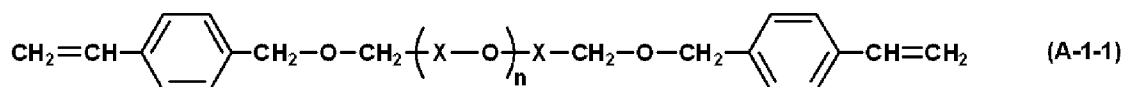
[0075] [化5]



(式中、X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７個、パーフルオロエチレン基が平均８個である。)

[0076] 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５００ｍＬの水を加えて、水洗を３回行った。水洗後、さらにメタノール５００ｍＬを用いて３回洗浄した。その後、その液に重合禁止剤としてｐ-メトキシフェノール０．０６質量部及び３，５-ｔ-ジブチル-４-ヒドロキシトルエン（以下、「ＢＨＴ」と略記する。）０．２質量部を加えた後、４５℃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-１-１）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化合物（以下、「化合物（Ａ-１-１）」と略記する。）を得た。ＩＲスペクトル測定により、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由来の水酸基由来の３４００ｃｍ⁻¹付近の吸収ピークの消失が確認された。さらに得られた化合物（Ａ-１-１）を、¹H-NMR及び¹³C-NMRスペクトルを測定することにより同定した。ＩＲスペクトルのチャート図を図１に、¹H-NMRスペクトルのチャート図を図２に、¹³C-NMRスペクトルのチャート図を図３に示す。

[0077] [化6]

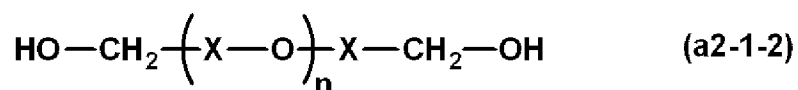


(式中、Xはパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、１分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均７個、パーフルオロエチレン基が平均８個である。)

[0078] (実施例 2)

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 2-1-1) 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 150 質量部、p-クロロメチルスチレン 68 質量部、p-メトキシフェノール 0.05 質量部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロライドの 50 質量%水溶液 44 質量部及びヨウ化カリウム 0.12 質量部を仕込んだ。次いで、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内温度を 45℃に昇温させ、水酸化ナトリウムの 49 質量%水溶液 1.3 質量部を 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、60℃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 49 質量%水溶液 11.5 質量部を 4 時間かけて滴下した後、さらに 15 時間反応を続けた。

[0079] [化7]

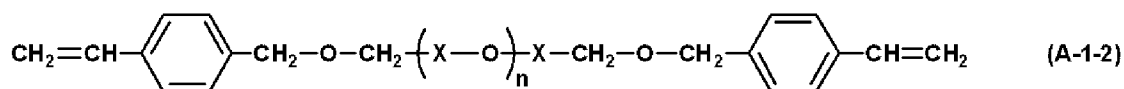


(式中、X はパーフルオロメチレン基及びパーフルオロエチレン基であり、1 分子あたり、パーフルオロメチレン基が平均 19 個、パーフルオロエチレン基が平均 19 個である。)

[0080] 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 500 mL の水を加えて、水洗を 3 回行った。水洗後、さらにメタノール 500 mL を用いて 3 回洗浄した。その後、その液に重合禁止剤として p-メトキシフェノール 0.06 質量部及び 3,5-tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン (以下、「BHT」と略記する。) 0.2 質量部を加えた後、45℃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-1-2) 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化合物 (以下、「化合物 (A-1-2)」と略記する。) を得た。

[0081]

[化8]



(式中、X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19個、パーフルオロエチレン基が平均19個である。)

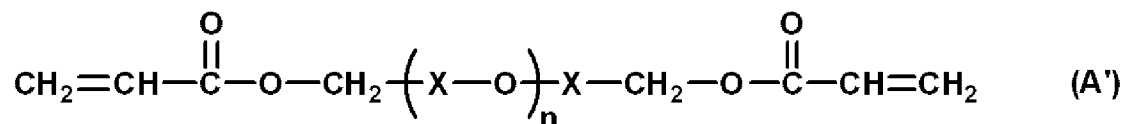
[0082] (比較例1)

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、上記式(a2-1-1)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20質量部、溶媒としてジイソプロピルエーテル20質量部、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.02質量部及び中和剤としてトリエチルアミン3.1質量部を仕込み、空気気流下にて攪拌を開始し、フラスコ内を10℃に保ちながらアクリル酸クロライド2.7質量部を1時間かけて滴下した。滴下終了後、10℃で1時間攪拌し、昇温して30℃で1時間攪拌した後、50℃に昇温して10時間攪拌することにより反応を行い、ガスクロマトグラフィー測定にてアクリル酸クロライドの消失が確認された。次いで、溶媒としてジイソプロピルエーテル40質量部を追加した後、イオン交換水80質量部を混合して攪拌してから静置し水層を分離させて取り除く方法による洗浄を3回繰り返した。次いで、重合禁止剤としてp-メトキシフェノール0.02質量部を添加し、脱水剤として硫酸マグネシウム8質量部を添加して1日間静置することで完全に脱水した後、脱水剤を濾別した。

[0083] 次いで、減圧下で溶媒を留去することによって、下記式(A')で表されるポリ(パーフルオロアルキレンエーテル)鎖とその両末端にアクリロイル基を有する含フッ素アクリレート化合物(以下、「化合物(A')」)と略記する。)を得た。

[0084]

[化9]



(式中、X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7個、パーフルオロエチレン基が平均8個である。)

[0085] 上記の実施例1で得られた含フッ素スチレン化合物(化合物(A-1-1))、実施例2で得られた含フッ素スチレン化合物(化合物(A-1-2))及び比較例1で得られた含フッ素アクリレート化合物(化合物(A'))を用いて活性エネルギー線硬化性組成物を調製し、下記の評価を行った。

[0086] (活性エネルギー線硬化性組成物のベース樹脂組成物の調製)

紫外線硬化性ウレタンアクリレート樹脂(DIC株式会社製「ユニディック17-806」;樹脂分80質量%の酢酸ブチル溶液)125質量部、光重合開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(チバスペシャリティーケミカルズ社製「イルガキュア184」)5質量部、溶剤としてトルエン54質量部、2-プロパノール28質量部、酢酸エチル28質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル28質量部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樹脂組成物を得た。

[0087] (実施例3~4及び比較例2~3)

上記で得られたベース樹脂組成物268質量部に、含フッ素界面活性剤として実施例1及び比較例1で得られた化合物(A-1-1)、化合物(A-1-2)及び化合物(A')をそれぞれ1質量部加えて均一に混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。次いで、この活性エネルギー線硬化性組成物をバーコーターNo. 13を用いて、厚さ188 μm のポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムに塗布した後、60 $^{\circ}\text{C}$ の乾燥機に5分間入れて溶剤を揮発させた。次に、乾燥した塗膜に紫外線硬化装置(窒素雰囲気下、高圧水銀灯、紫外線照射量2 kJ/m^2)で紫外線(UV)を照射して

硬化させ、実施例 3～4 及び比較例 2 として塗工フィルムを作製した。また、何も添加せずに活性エネルギー線硬化性組成物のベース樹脂組成物のみにしても同様に塗工フィルムを作製して比較例 3 とした。

[0088] [防汚性の評価]

上記で得られた塗工フィルムの塗工表面の防汚性を、下記の水及び n-ブタデカンの接触角、汚れ付着防止性及び汚れ拭き取り繰り返し回数から評価した。

[0089] [水及び n-ブタデカンの接触角の測定]

塗工フィルムの塗工表面について、接触角測定装置（協和界面科学株式会社製「MODEL CA-W150」）を用いて、水及び n-ブタデカンの接触角を測定した。

[0090] [汚れ付着防止性の評価]

塗工フィルムの塗工表面に、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黒色）で線を描き、その黒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。

AA：防汚性が最も良好で、インクが玉状にはじくもの。

A：インクが玉状にはじかず、線状のはじきが生じるもの（線幅がフェルトペンのペン先の幅の 50%未満）。

B：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%未満であったもの。

C：インクがまったくはじかずに表面にきれいに描けてしまうもの。

[0091] [汚れ拭き取り除去回数の測定]

上記の汚れ付着防止性の試験後、付着したインクを荷重 1 kg にてティッシュペーパーですべて拭き取った後、再度塗工フィルムの塗工表面の同じ場所にフェルトペンで線を描き、付着したインクをティッシュペーパーですべて拭き取ることを繰り返し行い、インクが塗膜表面ではじかなくなるまでに付着したインクをティッシュペーパーで拭き取った回数を汚れ拭き取り除去

回数として測定した。

[0092] [汚れ拭き取り性の評価]

上記で測定した汚れ拭き取り除去回数の結果から、汚れ拭き取り性を下記の基準にて評価した。

A：5回以上のインクの拭き取り除去ができたもの。

B：5回未満のインクの拭き取り除去ができたもの。

C：1回もインクの拭き取り除去できなかったもの。

[0093] [アルカリ処理後の防汚性の評価]

上記で得られた塗工フィルムを70℃の強アルカリ水溶液（2mol/lの水酸化カリウム水溶液）に1分間浸漬処理した後、純水で洗浄し、100℃で3分乾燥させた後、室温で放冷した塗工フィルムについても、上記と同様の方法で塗工表面に対する水及びn-ドデカンの接触角、汚れ付着防止性を評価した。

[0094] 上記の評価結果を表1に示す。

[0095] [表1]

	含フッ素界面活性剤	水の接触角 (°)		n-ドデカンの接触角 (°)		汚れ付着防止性		汚れ拭き取り性	
		アルカリ 処理前	アルカリ 処理後	アルカリ 処理前	アルカリ 処理後	アルカリ 処理前	アルカリ 処理後	汚れ拭き取り 除去回数	評価
実施例3	含フッ素スチレン化合物 (化合物(A-1-1))	106	106	59	59	A	B	5	A
実施例4	含フッ素スチレン化合物 (化合物(A-1-2))	107	107	59	59	A	B	8	A
比較例2	含フッ素アクリレート化合物 (化合物(A'))	104	93	55	43	A	C	2	B
比較例3	添加なし	56	44	12	13	C	C	0	C

[0096] 実施例1及び2で得られた本発明の含フッ素スチレン化合物を添加した実施例3及び4の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜は、水及びn-ドデカンの接触角が高く、アルカリ処理後もその接触角が大きく低下しないことがわかった。また、汚れ付着防止性が高く、汚れ拭き取り性も高いことがわかった。さらに、アルカリ処理後も汚れ付着防止性の低下も抑制されることがわかった。

[0097] 一方、比較例1で得られたポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖の両末端にアクリロイル基を有する化合物を添加した活性エネルギー線硬化性

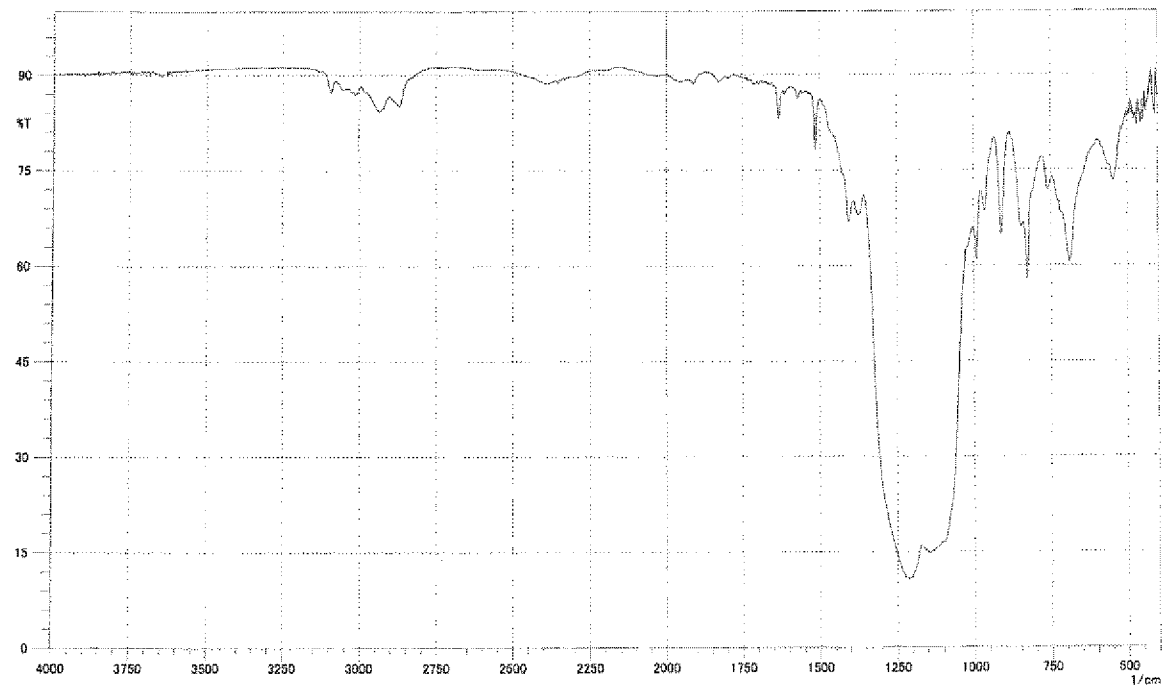
組成物を用いた比較例 2 は、水及び n-ドデカンの接触角が高いが、アルカリ処理後にその接触角が大きく低下する問題があることがわかった。また、比較的良好的な汚れ付着防止性を有していたが、汚れ拭き取り性は不十分で、アルカリ処理後には汚れ付着防止性が大幅に低下することがわかった。

[0098] 添加剤を加えなかった比較例 3 は、水及び n-ドデカンの接触角が低く、汚れ付着防止性及び汚れ拭き取り性に劣っていることがわかった。

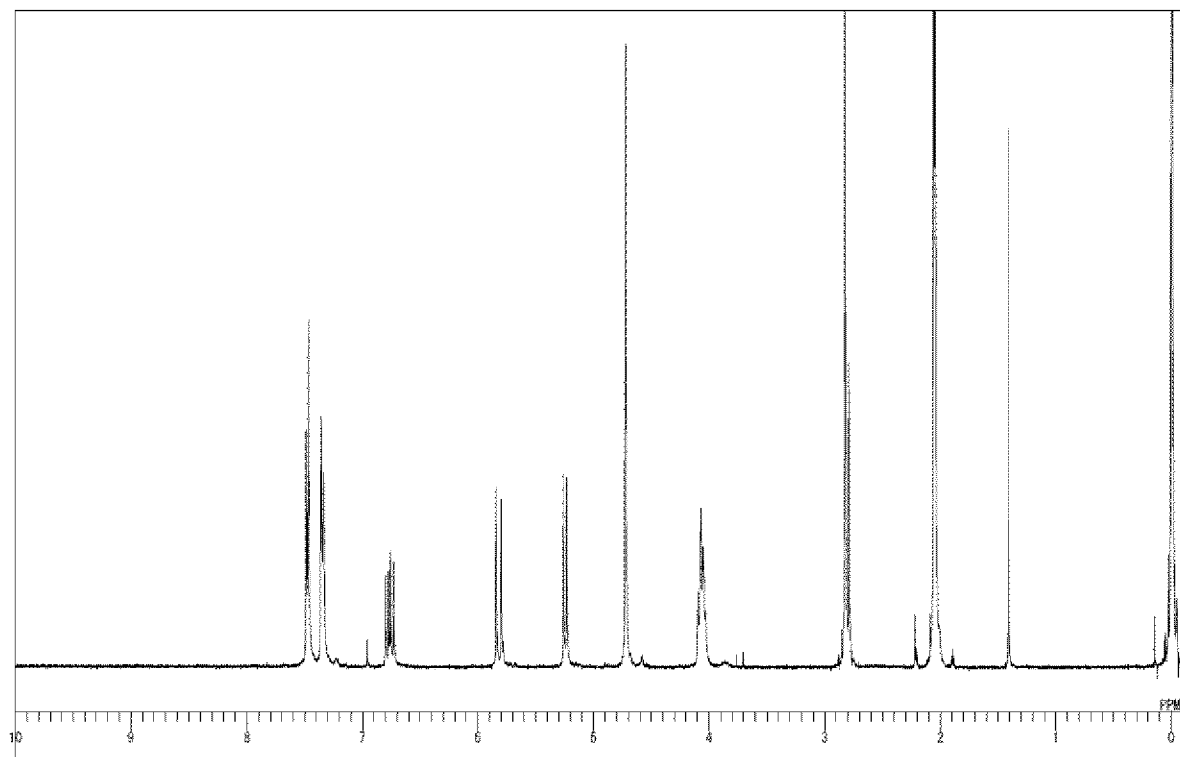
請求の範囲

- [請求項1] 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ことを特徴とする含フッ素スチレン化合物。
- [請求項2] 前記ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖が、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である請求項1記載の含フッ素スチレン化合物。
- [請求項3] ポリ（パーフルオロアルキレンエーテル）鎖とその両末端に水酸基を有する化合物（a2）と、ハロゲン化アルキル基又はイソシアネート基を有するスチレン（a3）とを反応させることにより得られた請求項1又は2記載の含フッ素スチレン化合物。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか1項記載の含フッ素スチレン化合物、及び、活性エネルギー線硬化性樹脂（B）又は活性エネルギー線硬化性単量体（C）を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。
- [請求項5] 請求項4記載の活性エネルギー線硬化性組成物を、基材に塗布し、活性エネルギー線を照射して硬化させてなることを特徴とする硬化物。
- [請求項6] 請求項4記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化塗膜を有することを特徴とする物品。

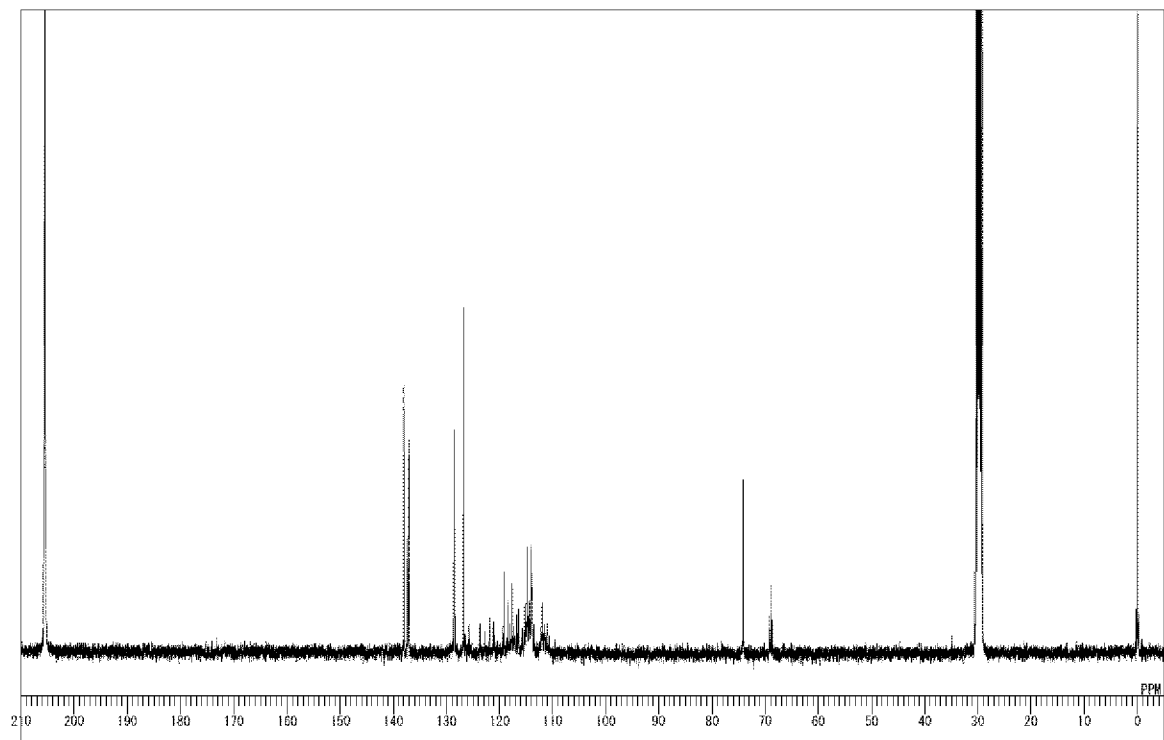
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/056728

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C43/176(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D127/22(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)n

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)

C07C43/176, B05D7/24, C09D4/00, C09D127/22, C09D201/00, C09D5/16

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

CAPLUS (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2004/0127632 A1 (ZEN PHOTONICS CO., LTD.), 01 July 2004 (01.07.2004), claims 1 to 15; examples 8, 14 to 17 & KR 10-2004-0006591 A	1-6
X	Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2005, 50 (2), P647	1-6
A	JP 2-308882 A (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 21 December 1990 (21.12.1990), claims; examples 1 to 11 (Family: none)	1-6



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

08 April, 2011 (08.04.11)

Date of mailing of the international search report

19 April, 2011 (19.04.11)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C07C43/176(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, C09D4/00(2006.01)i, C09D127/22(2006.01)i, C09D201/00(2006.01)i, C09D5/16(2006.01)n			
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. C07C43/176, B05D7/24, C09D4/00, C09D127/22, C09D201/00, C09D5/16			
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 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 1 9 7 1 - 2 0 1 1 年 1 9 9 6 - 2 0 1 1 年 1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)			
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	
X	US 2004/0127632 A1 (ZEN PHOTONICS CO., LTD.) 2004.07.01, 請求項 1 - 1 5、 実施例 8、1 4 - 1 7 & KR 10-2004-0006591 A	1-6	
X	Preprints of Symposia - American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry, 2005, 50(2), P647	1-6	
A	JP 2-308882 A (ミネソタ マイニング アンド マニユファクチュアリング カンパニー) 1990.12.21, 特許請求の範囲、実施例 1 - 1 1 (ファミリーな し)	1-6	
☐ 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 0 8 . 0 4 . 2 0 1 1		国際調査報告の発送日 1 9 . 0 4 . 2 0 1 1	
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） 増永 淳司 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 8 3	4 V 4 5 1 1