

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4868194号
(P4868194)

(45) 発行日 平成24年2月1日(2012.2.1)

(24) 登録日 平成23年11月25日(2011.11.25)

(51) Int.Cl. F 1
C09D 7/06 (2006.01) C O 9 D 7/06
C09D 157/08 (2006.01) C O 9 D 157/08
C08F 20/24 (2006.01) C O 8 F 20/24

請求項の数 2 (全 33 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2001-52045 (P2001-52045) (22) 出願日 平成13年2月27日(2001.2.27) (65) 公開番号 特開2002-249706 (P2002-249706A) (43) 公開日 平成14年9月6日(2002.9.6) 審査請求日 平成20年2月19日(2008.2.19)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 000002886 D I C株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号 (74) 代理人 100124970 弁理士 河野 通洋 (72) 発明者 高野 聖史 大阪府泉大津市東雲町15-38, A-2 O3 (72) 発明者 木下 宏司 大阪府豊中市寺内1-4-28, 102</p> <p>審査官 松原 宜史</p>
---	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティング用組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体(A)と、親水性構造単位がポリ(アルキレンオキシド)、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、燐酸基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、グリシジル基、アンモニウム塩及び各種金属塩の群から選ばれる少なくとも1種である親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)とを必須成分として、炭素数7以上のパーフルオロアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体を含まない単量体混合物を共重合させて得られる重合体であり、かつ該重合体の分子鎖末端に水酸基及び/又はカルボキシル基を有する重合体(1)からなるフッ素系界面活性剤を含有してなる、転写を伴うコーティングシステムに適用することを特徴とするコーティング用組成物。

10

【請求項2】

転写を伴うコーティングシステムが、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、印刷法の群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1記載のコーティング用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、印刷法などの転写を伴うコーティングシステムに適用する、レベリング性に優れたコーティング用組成物に関する。

20

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年、材料の多様化が進む中、目的に応じた各種コーティング方法が幅広く利用されている。中でも、数 μm ～数百 nm レベルの薄膜塗工技術は、各種フィルム加工分野、印刷、フォトレジストを用いたフォトリソグラフィ工程等で必要であり、その要求されるレベリング性のレベルも、薄膜化、膜厚制御の厳密化、基材の大型化、有機材料、無機材料あるいはその複合材料、さらにはその表面処理といった基材表面の多様化に伴って、益々向上している。

【 0 0 0 3 】

レベリング性を向上させる手段の一つとして、従来より組成物中に各種界面活性剤を添加する方法が提案されている。この方法は、界面活性剤の表面張力低下能力により目的とするコーティング剤の基材への濡れ性を向上させ、その結果として塗工した皮膜のレベリング性を向上させるというメカニズムに基づくものである。このメカニズムに基づけば、目的とするコーティング剤中の樹脂、溶媒、さらには場合によっては顔料、染料、感光剤等の各種添加剤との相溶性により最適な界面活性剤は異なるが、有機化合物の中ではその表面張力低下能力が最も高いフッ素系界面活性剤の利用は非常に有力な手段である。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、フッ素系界面活性剤を用いても転写を伴うコーティングシステムにより塗工しようとする、目的とする良好なレベリング性が得られない場合がある。通常、フッ素系界面活性剤を用いる系では、フッ素系界面活性剤は表面自由エネルギーを最小にしようとするドライビングフォースにより、空気界面に存在する。即ち、コーティング組成物の液体及び皮膜化した固体何れの状態においても、その表面自由エネルギーは小さい。これは、ディッピング、ナイフコーター、カーテンコーター、スピンコーター、スプレー等の方法の様に、目的とする組成物が液体状態から固体状態に至るまで、常に空気界面と接している場合には問題とならない。しかし、グラビアコーター、オフセット印刷、フレキソ印刷等の各種印刷方式、ロールコーター等の方法では、該組成物を一旦版、ロール、ベルト等に付着させた後、目的とする基材上に転写するので、フッ素系界面活性剤の導入により版、ロール、ベルト等への濡れ性は向上するものの、転写する際には、版、ロール、ベルト上に付着された表面の表面自由エネルギーの低さがむしろ弊害となる場合もある。

【 0 0 0 5 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような転写を伴うコーティングシステムに適用しても、優れたレベリング性を実現する特徴的なフッ素系界面活性剤を含む組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体(A)と、親水性構造単位がポリ(アルキレンオキシド)、水酸基、カルボキシル基、スルホン基、燐酸基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、グリシジル基、アンモニウム塩及び各種金属塩の群から選ばれる少なくとも1種である親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)とを必須成分として、炭素数7以上のパーフルオロアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体を含まない単量体混合物を共重合させて得られる重合体であり、かつ該重合体の分子鎖末端に水酸基及び/又はカルボキシル基を有する重合体(1)からなるフッ素系界面活性剤を含有してなる、転写を伴うコーティングシステムに適用することを特徴とする、優れたレベリング性を実現するコーティング用組成物に関する。

【 0 0 0 7 】

【発明の実施の形態】

重合体(1)中における、炭素数6以下のパーフルオロアルキル基を含有するエチレン性不飽和単量体(A)には、特に制限はないが、原料の入手容易性及びに他の成分との相溶

10

20

30

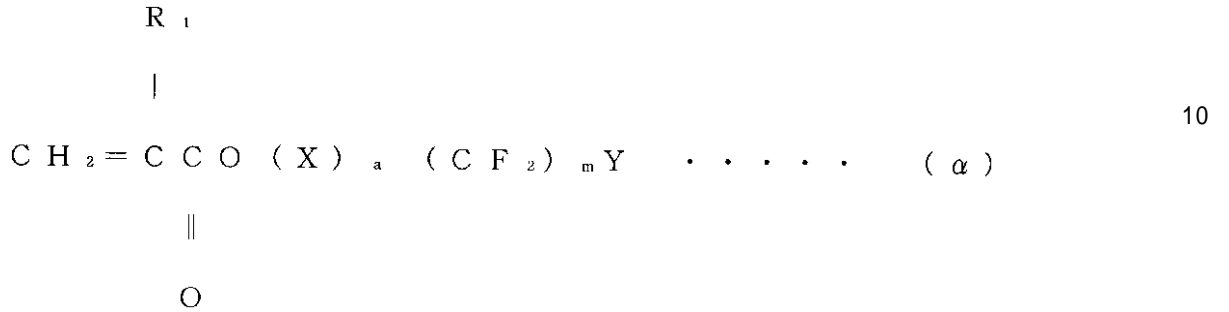
40

50

性、重合性の観点から、アクリルエステル基及びその類縁基を含有するものが適しており、好ましくは下記一般式()にて表されるフッ素化(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0008】

【化1】

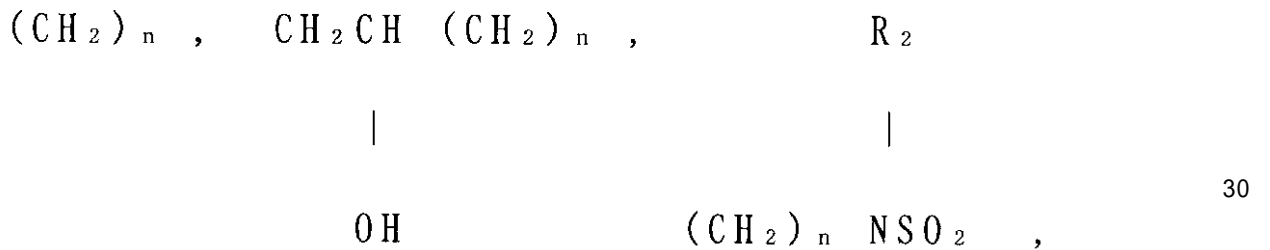


【0009】

式中、mは1～6の整数、YはHまたはF、
Xは2価の連結基で、具体的には

【0010】

【化2】



【0011】

【化3】

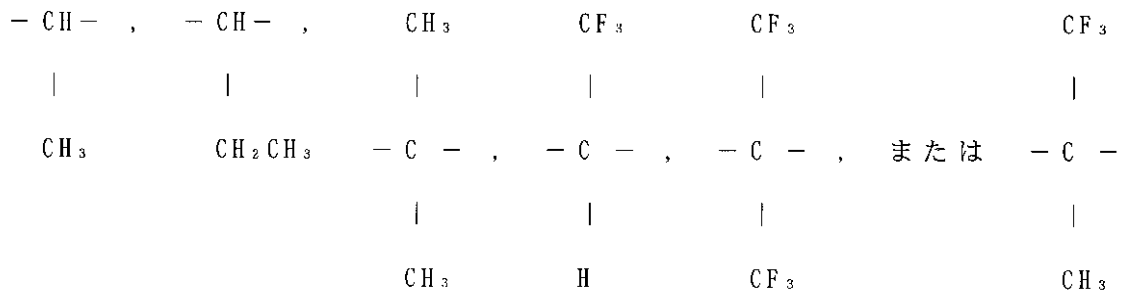


【0012】

(但し、nは1～10の整数であり、R₂はHまたは炭素数1～6のアルキル基である。)

【0013】

【化4】



10

【0014】

等であり、aは0または1である。

【0015】

以下、特に断わりのない限り、メタアクリレート、アクリレート、ハロアクリレートおよびシアノアクリレートを総称して(メタ)アクリレートという。

【0016】

単量体(A)の具体例として以下の如き化合物が挙げられる。

- A-1 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_1\text{F}_3$
- A-2 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_1\text{F}_3$
- A-3 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$ 20
- A-4 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$
- A-5 : $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$
- A-6 : $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_1\text{F}_3$
- A-7 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_3\text{F}_7$
- A-8 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{C}_4\text{F}_9$
- A-9 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_6\text{C}_6\text{F}_1\text{F}_3$
- A-10 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}_3$
- A-11 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$
- A-12 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- A-13 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CFHCF}_3$ 30
- A-14 : $\text{CH}_2=\text{CFCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$
- A-15 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
- A-16 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CFHCF}_3$
- A-17 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$
- A-18 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_2\text{H}$
- A-19 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$
- A-20 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CF}_3$
- A-21 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CF}_2)_4\text{H}$
- A-22 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$
- A-23 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$ 40
- A-24 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2(\text{CF}_2)_4\text{H}$
- A-25 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_3)_2(\text{CF}_2)_6\text{H}$
- A-26 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$
- A-27 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{C}_6\text{F}_1\text{F}_3$
- A-28 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{C}_4\text{F}_9$
- A-29 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$
- A-30 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
- A-31 : $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{SO}_2\text{C}_6\text{F}_{13}$
- A-32 : $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{NHSO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$
- A-33 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_6\text{F}_{13}$ 50

A-34 : $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COC}_4\text{F}_9$

【0017】

尚、本発明がこれら具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0018】

本発明に係る重合体(1)における単量体(A)は、転写を伴うコーティングシステムにおいて以下の2つの観点から重要である。第一は、この様なコーティングシステムにおいて、該組成物が最初に付着する版、ロール、ベルト等への濡れ性の向上であり、第二に目的とする基材への転写性である。

【0019】

版、ロール、ベルト等への濡れ性の点からは、表面張力低下能力の高いフッ素系が必須であり、パーフルオロアルキル基の炭素数は長い方が好ましい。しかし、該組成物中への相溶性、目的とする基材への転写性の点からは、炭素数は短い方が好ましいことになる。即ち、炭素数が7以上のものを用いると、転写を伴うコーティングシステムにおいて、該組成物が最初に付着する版、ロール、ベルト等への濡れ性は向上するものの、目的とする基材への転写性は劣悪なものとなり良好なレベリング性は実現できない。また、炭素数6以下の化合物を用いれば、転写後のレベリング性は良好となり、初期の版或いはロールへの濡れ性という観点を考慮すると、炭素数4~6のものが好ましく、特に炭素数6の化合物が好ましい。ここで、パーフルオロアルキル基は、炭素数が6以下であれば直鎖状であっても分岐状であっても構わない。

【0020】

また、単量体(A)は、1種類であっても良いし、構造が異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。

【0021】

本発明者等の知見によれば、重合体(1)には、親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)を共重合することが好ましい。親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)は、分子中に親水性構造単位とエチレン性不飽和基を含有していれば特に制限はないが、原料の入手容易性並びに他の成分との相溶性、重合性の観点から、アクリルエステル基及びその類縁基を含有するものが適している。

【0022】

ここで親水性構造単位とは、ポリ(アルキレンオキシド)、水酸基、カルボキシル基、スルホニル基、燐酸基、アミノ基、アミド基、イソシアネート基、グリシジル基、アンモニウム塩及び各種金属塩の群から選ばれる少なくとも1種である。親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)の具体例としては、次のようなものが挙げられる。

【0023】

、エチレン性不飽和カルボン酸、即ちアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の一価ないし二価のカルボン酸、また(メタ)アクリル酸の炭素数1~18のヒドロキシアルキルエステル、即ち2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、4-ヒドロキシブチルエステル等、(メタ)アクリル酸のグリシジルエステル、即ちグリシジル(メタ)クリレート等、また、側鎖にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等の繰り返し単位、即ちポリ(アルキレンオキシド)を含有するモノマーが挙げられ、具体例としては、新中村化学工業(株)社製NKエステルM-20G、M-40G、M-90G、M-230G、M-450G、AM-90G、1G、2G、3G、4G、9G、14G、23G、9PG、A-200、A-400、A-600、APG-400、APG-700、日本油脂(株)社製ブレンマーPE-90、PE-200、PE-350、PME-100、PME-200、PME-400、PME-4000、PP-1000、PP-500、PP-800、70FEP-350B、55PET-800、50POEP-800B、NKH-5050、PDE-50、PDE-100、PDE-150、PDE-200、PDE-400、PDE-600、AP-400、AE-350、ADE-200、ADE-400等である。

【0024】

その他にも、2 - (メタ)アクリロイルオキシエチルコハク酸、2 - アクリルアミド - 2 - メチルプロパンスルホン酸、部分スルホン化スチレン、モノ(アクリロイルオキシエチル)アシッドホスフェート、モノ(メタクリロキシエチル)アシッドホスフェート、ジブチルフマル酸エステル、ジメチルフマル酸エステル、N - イソプロピルアクリルアミド等が挙げられる。尚、本発明が上記具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0025】

本発明者らの知見によれば、親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)中の親水性構造単位は、ポリ(アルキレンオキシド)基、水酸基、カルボキシル基の群から選ばれ、少なくとも1種であることが好ましい。この様な親水性構造単位を選択すれば、該組成物中への相溶性が向上すると共に、目的とする基材への転写性が向上する。

10

【0026】

中でも、ポリ(アルキレンオキシド)特にポリ(エチレンオキシド)基を含有することが特に好ましい。ポリ(エチレンオキシド)基を使用する場合、エチレンオキシド基の平均付加モル数は、1 ~ 100が好ましく、3 ~ 50がより好ましく、12 ~ 30が特に好ましい。エチレンオキシド基の付加モル数が上記範囲であれば、転写性が良好で、組成物中の他の成分との相溶性も優れるばかりでなく、初期の版またはロールへの濡れ性が向上し結果として皮膜のレベリング性が優れることになる。

【0027】

また、親水性構造単位含有エチレン性不飽和単量体(B)は、1種類であっても良いし、構造が異なる2種類以上の化合物の混合物であっても良い。

20

【0028】

さらに、重合体(1)中には、他の成分との相溶性等を考慮して、目的に応じて単量体(A)及び単量体(B)以外のエチレン性不飽和単量体(C)を共重合することが可能である。単量体(C)の具体例としては、スチレン、核置換スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ビニルピリジン、N - ビニルピロリドン、ビニルスルホン酸、酢酸ビニル等の脂肪酸ビニル、また、 α -エチレン性不飽和カルボン酸の誘導体として、アルキル基の炭素数が1 ~ 18の、(メタ)アクリル酸アルキルエステル(以後この表現はアクリル酸アルキルエステルとメタクリル酸アルキルエステルの両方を総称するものとする。)、即ち(メタ)アクリル酸のメチル、エチル、プロピル、ブチル、オクチル、2 - エチルヘキシル、デシル、ドデシル、ステアリルエステル、イソステアリル等、また(メタ)アクリル酸の炭素数1 ~ 18のアミノアルキルエステル即ちジメチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノエチルエステル、ジエチルアミノプロピルエステル等が挙げられる。また(メタ)アクリル酸の、炭素数が3 ~ 18のエーテル酸素含有アルキルエステル、例えばメトキシエチルエステル、エトキシエチルエステル、メトキシプロピルエステル、メチルカルビルエステル、エチルカルビルエステル、ブチルカルビルエステル等、またアルキル炭素数が1 ~ 18のアルキルビニルエーテル、例えばメチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル等、またサートマー社製スチレンマクロモノマー4500、東亜合成社製MMAマクロモノマー等のマクロモノマー等が挙げられる。

30

40

【0029】

また、橋状結合基含有モノマーとして、例えばジシクロペンタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、アダマンチル(メタ)アクリレート、ジメチルアダマンチル(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)アクリレート等が挙げられる。

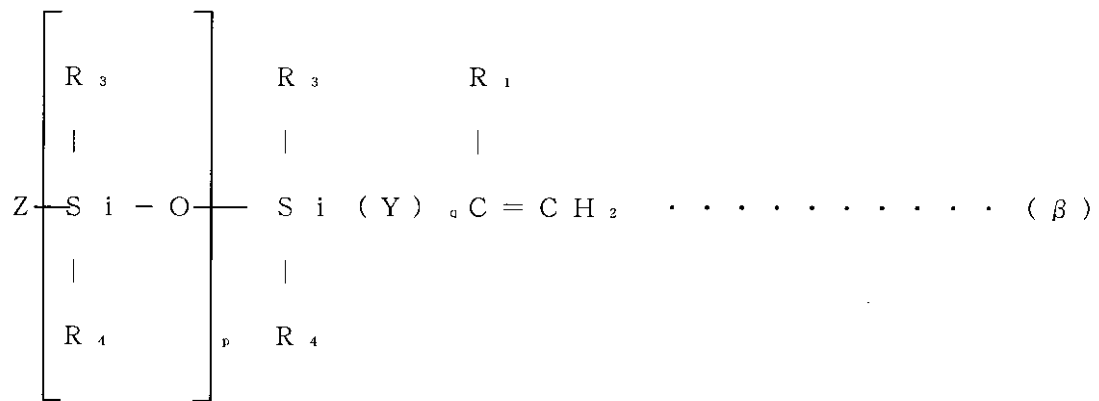
【0030】

更に、シリコーン鎖含有(メタ)アクリレートを導入することもできる。具体的には、一般式()で示される化合物が挙げられる。

【0031】

50

【化5】



10

【0032】

〔式中、R₃及びR₄は炭素数1～20のアルキル基又はフェニル基で、それらは同一でも異なっても良く、又シロキシ単位毎に同一でも異なっても良い。

pは1～520の整数、qは0又は1であり、Yは2価の連結基で、

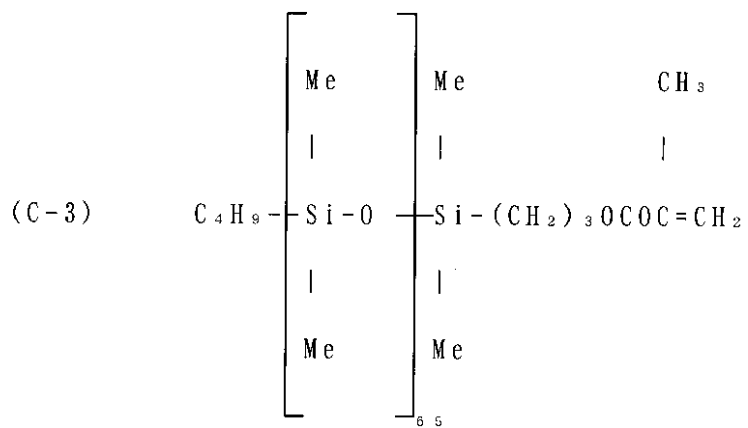
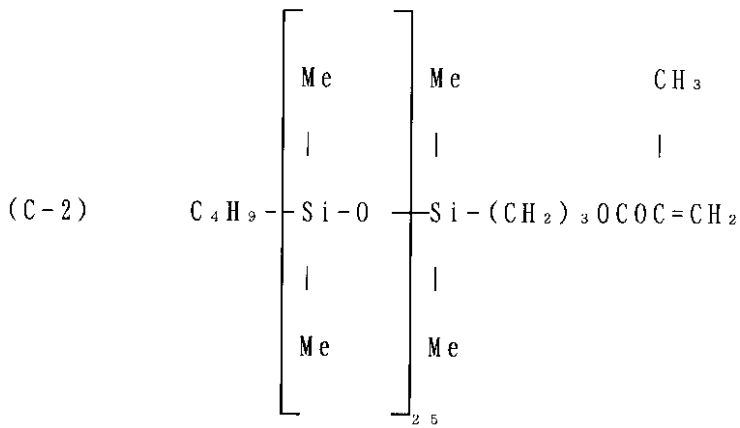
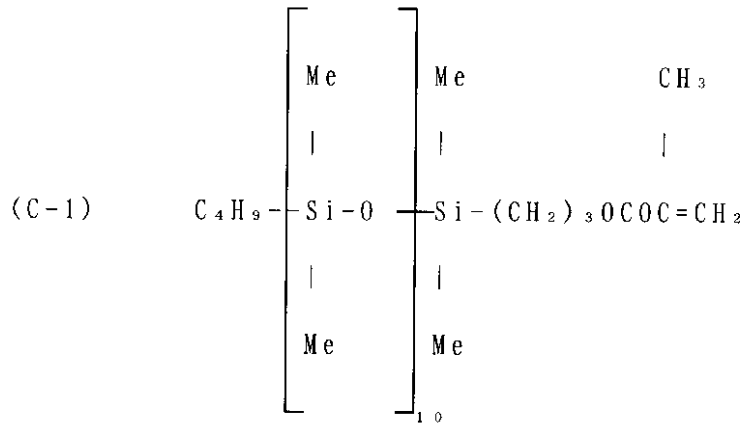
-CH₂CH(OH)CH₂OCO-、-(CH₂)_kNHCH₂CH(OH)CH₂OCO-、-(CH₂)_kOCO-、

-(CH₂)_k-O-(CH₂)_lOCO-、又は-OCH₂CH(OH)CH₂OCO-（但し、k、lは2～6の整数である。）
 ）、R₁は前記と同じであり、Zは炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、又はCH₂=C(R₁)-(Y)_q-である。〕にて表される化合物、又は一般式()で表される化合物である。

20

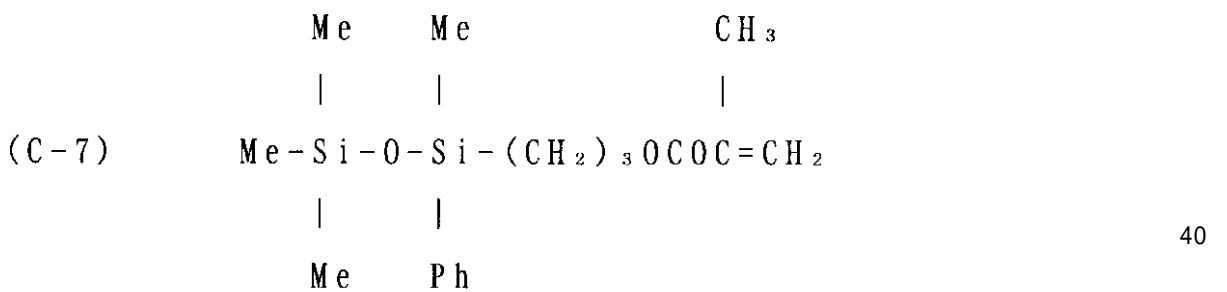
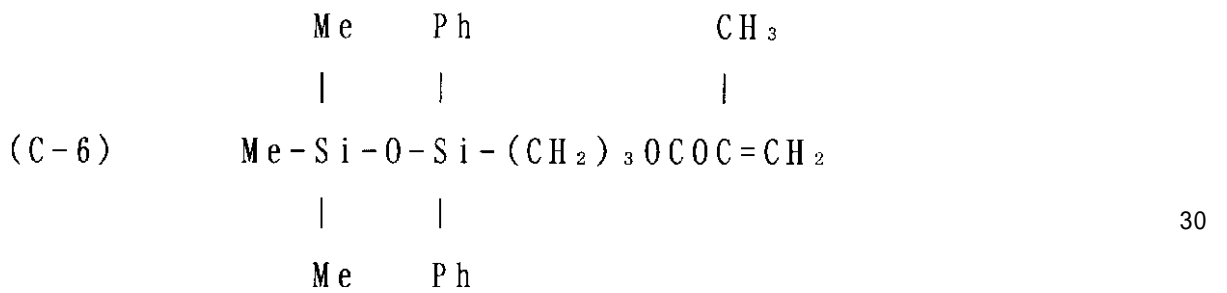
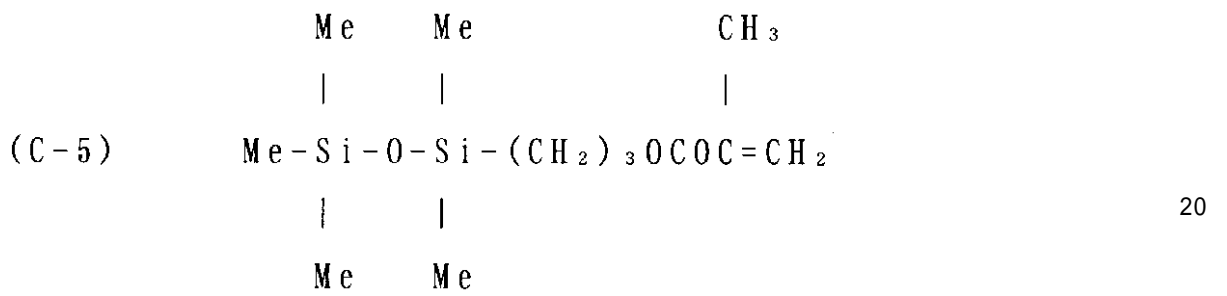
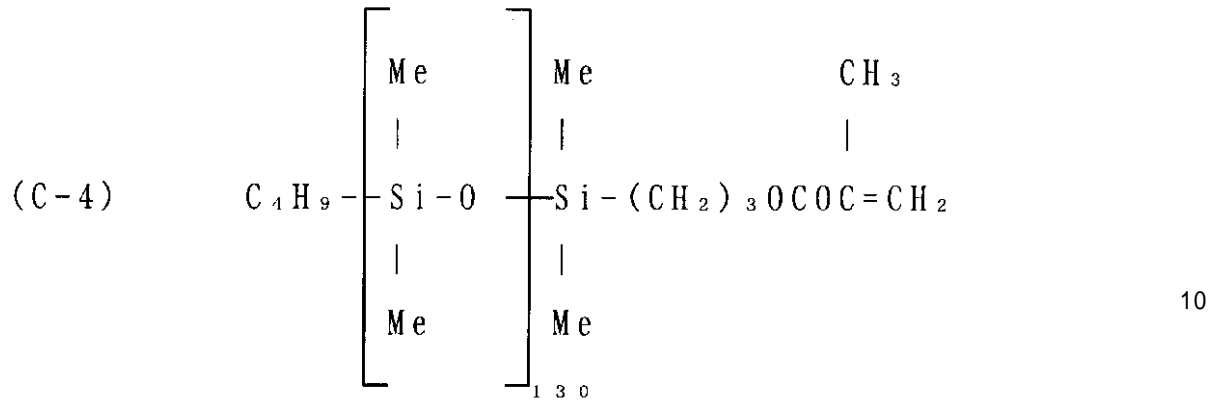
【0033】

【化6】



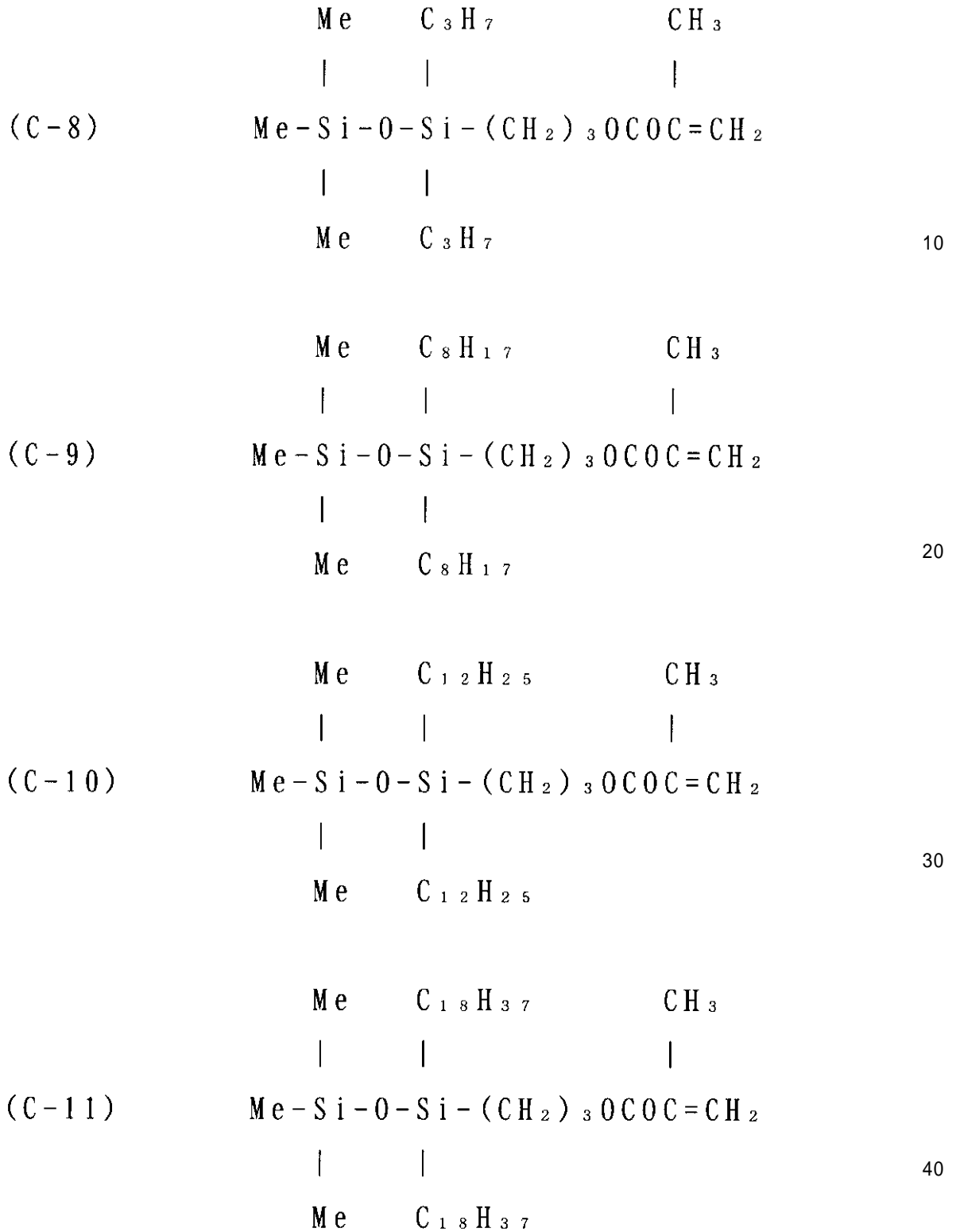
【 0 0 3 7 】

【 化 8 】



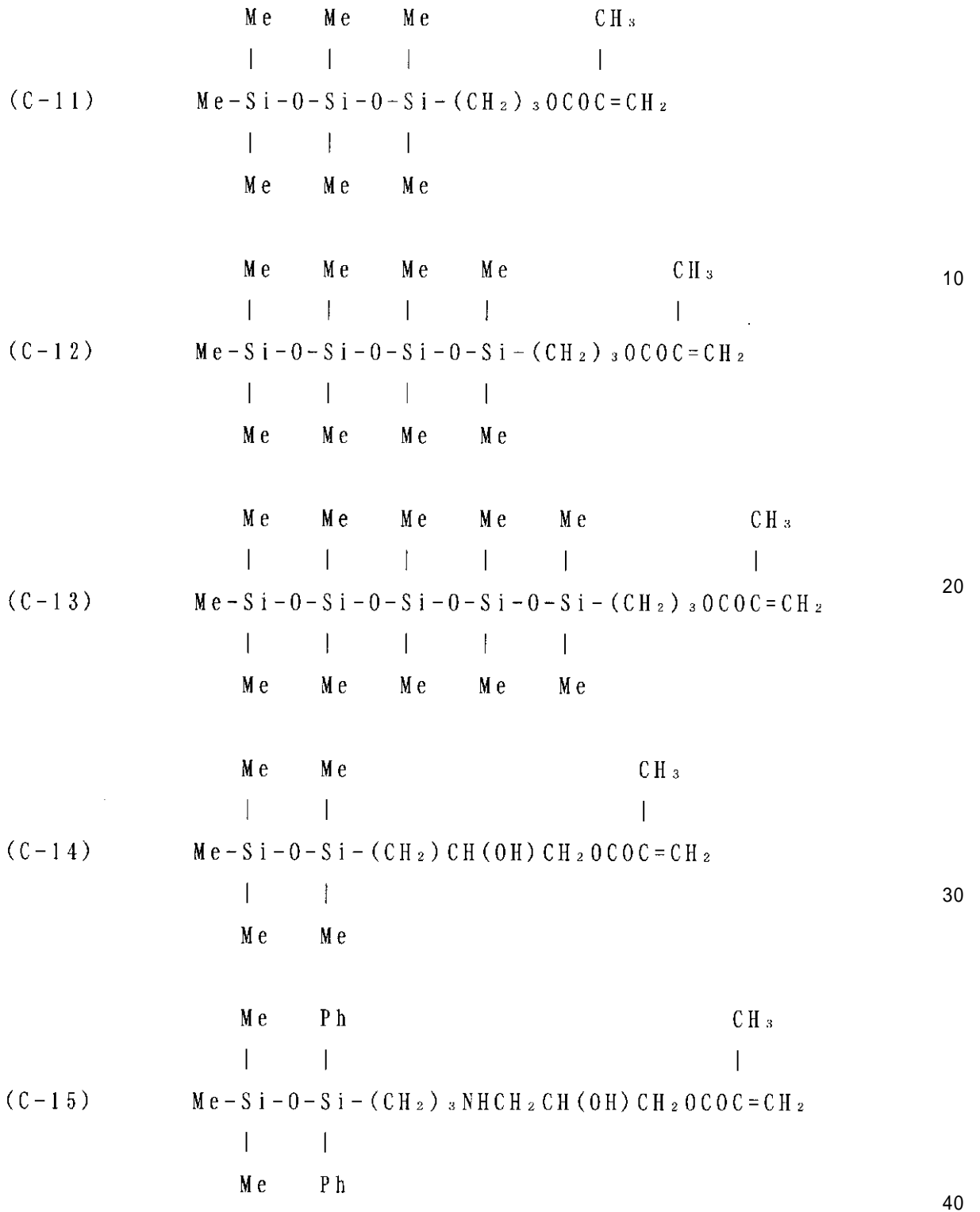
【 0 0 3 8 】

【 化 9 】



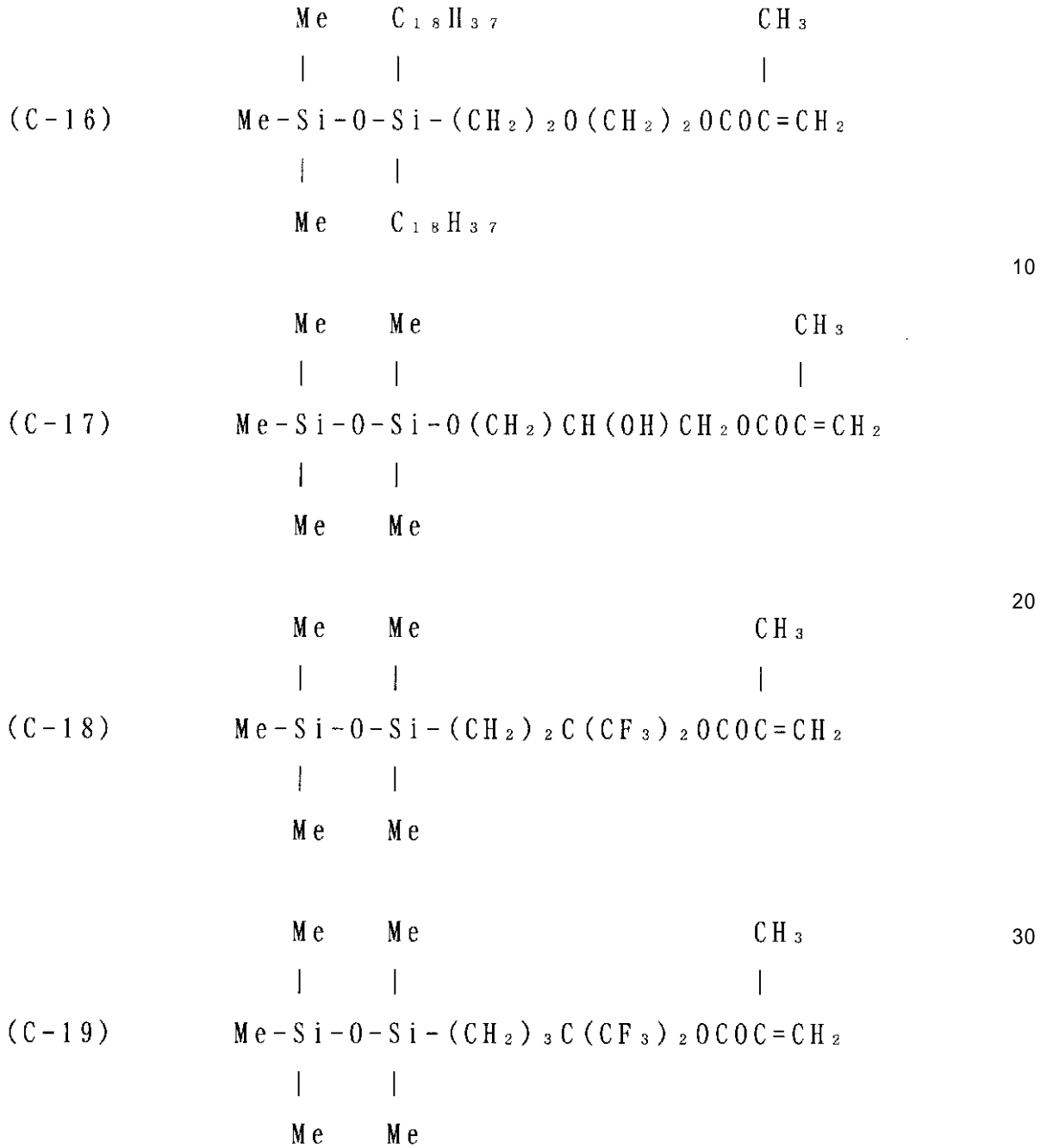
【 0 0 3 9 】

【 化 1 0 】



【 0 0 4 0 】

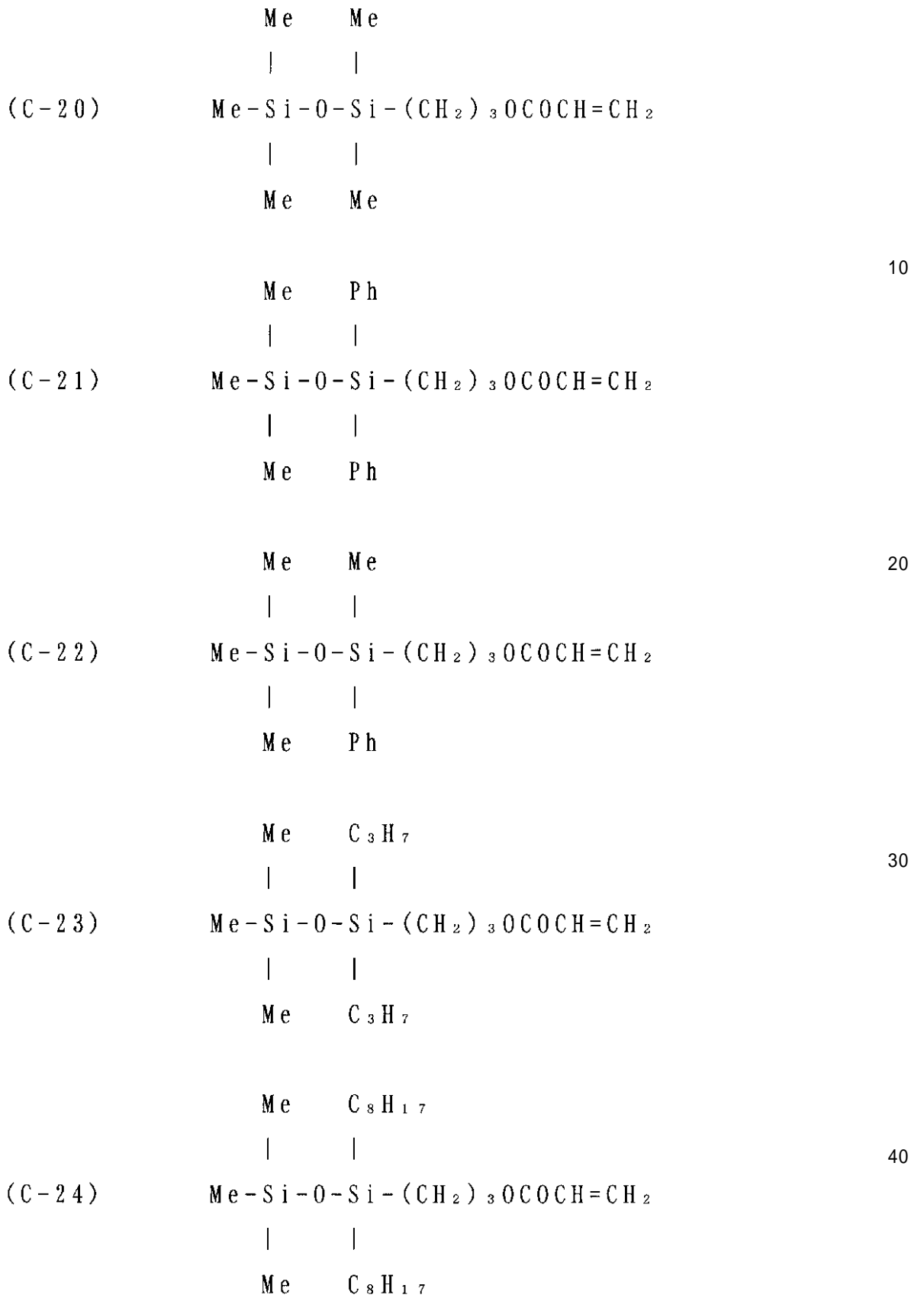
【 化 1 1 】



【 0 0 4 1 】

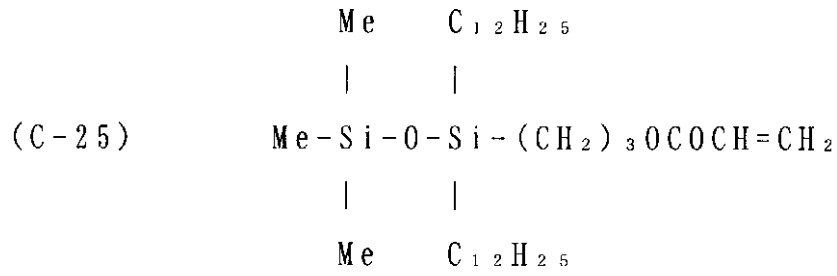
【 化 1 2 】

40

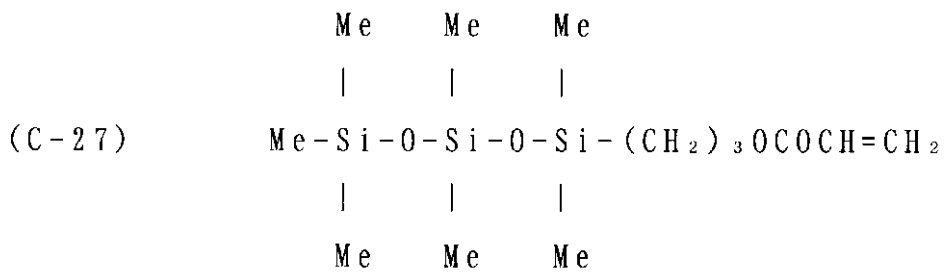
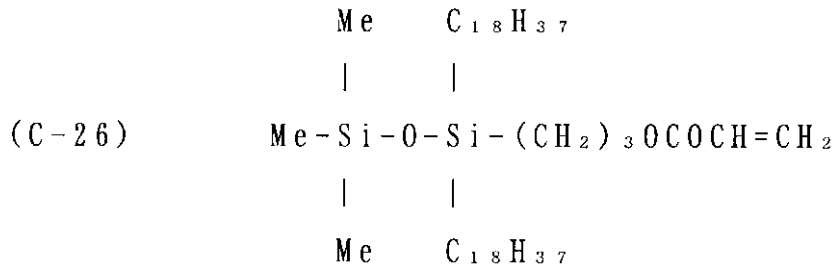


【 0 0 4 2 】

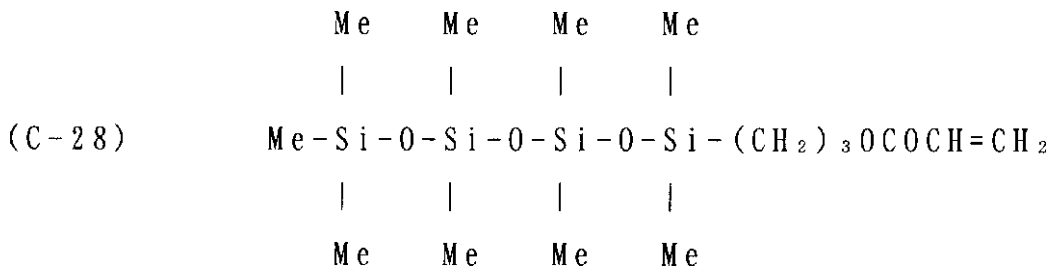
【 化 1 3 】



10



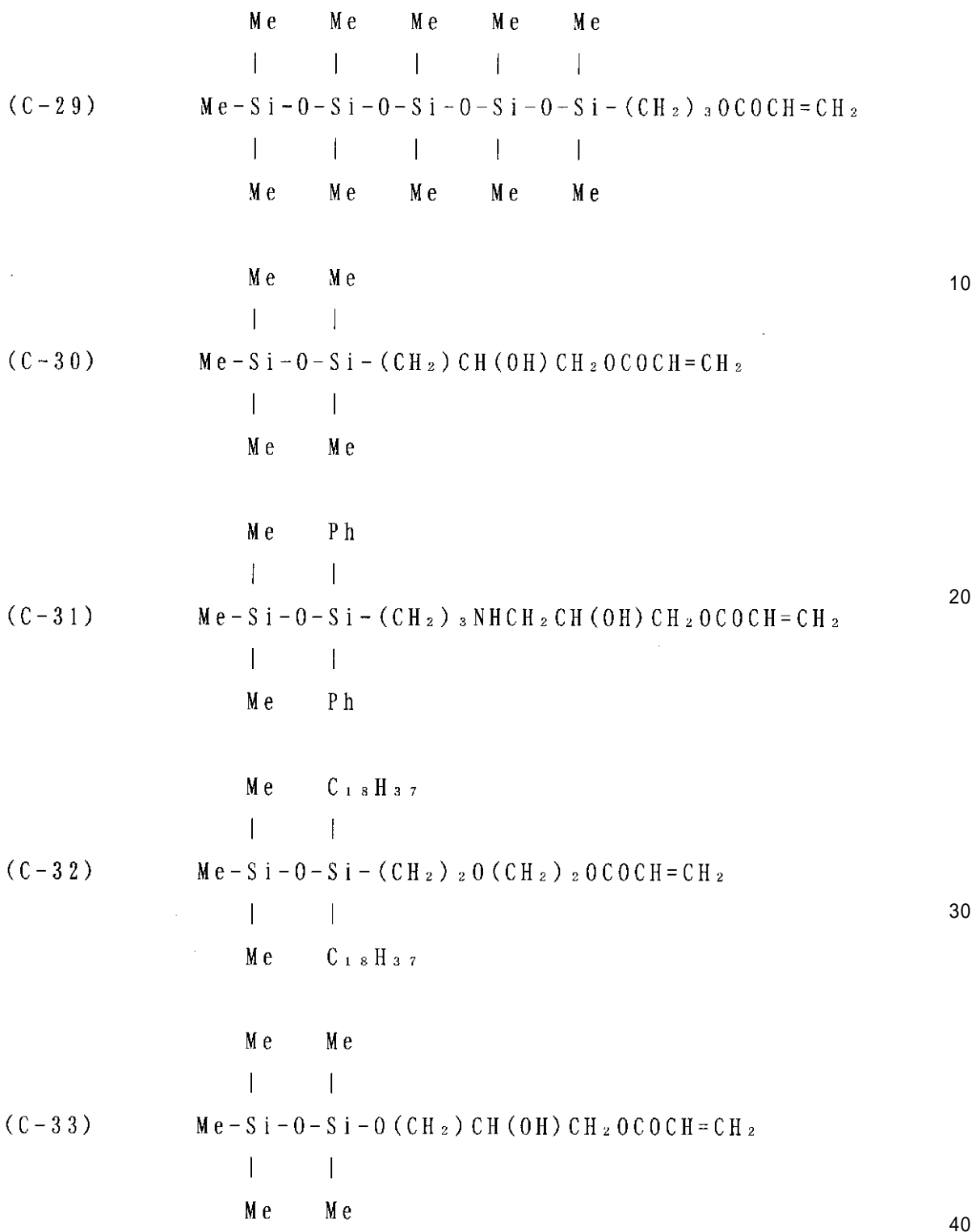
20



30

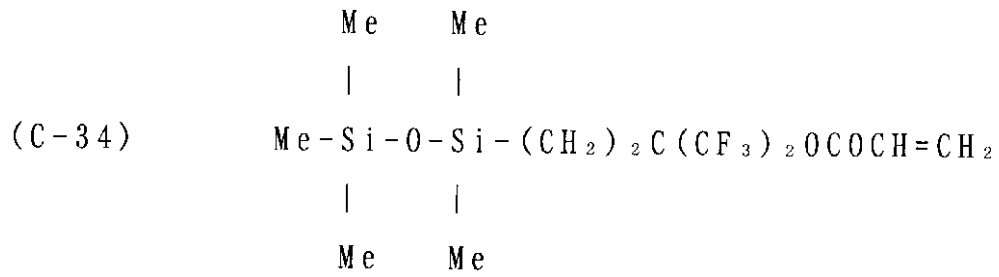
【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】

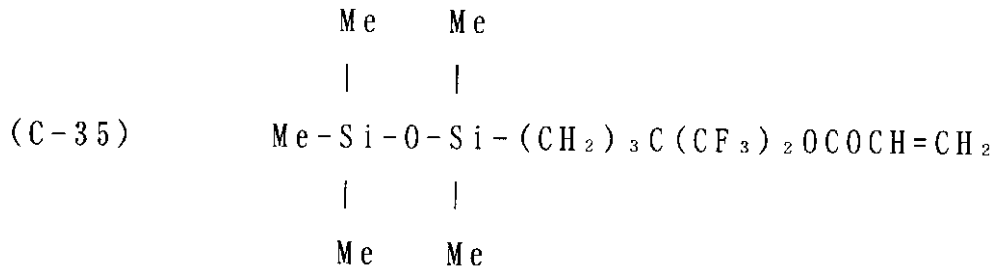


【 0 0 4 4 】

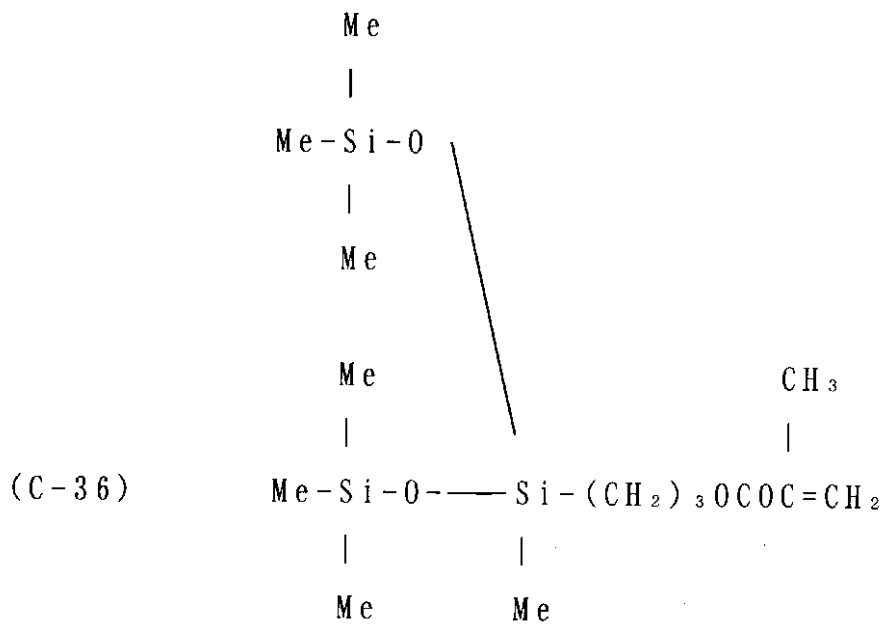
【 化 1 5 】



10



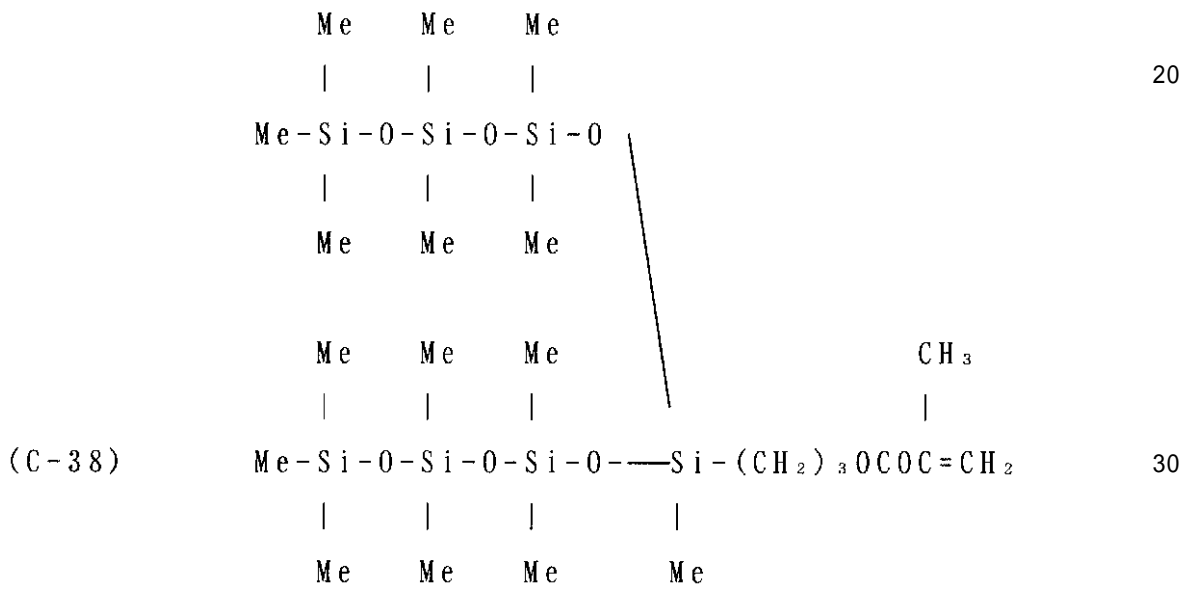
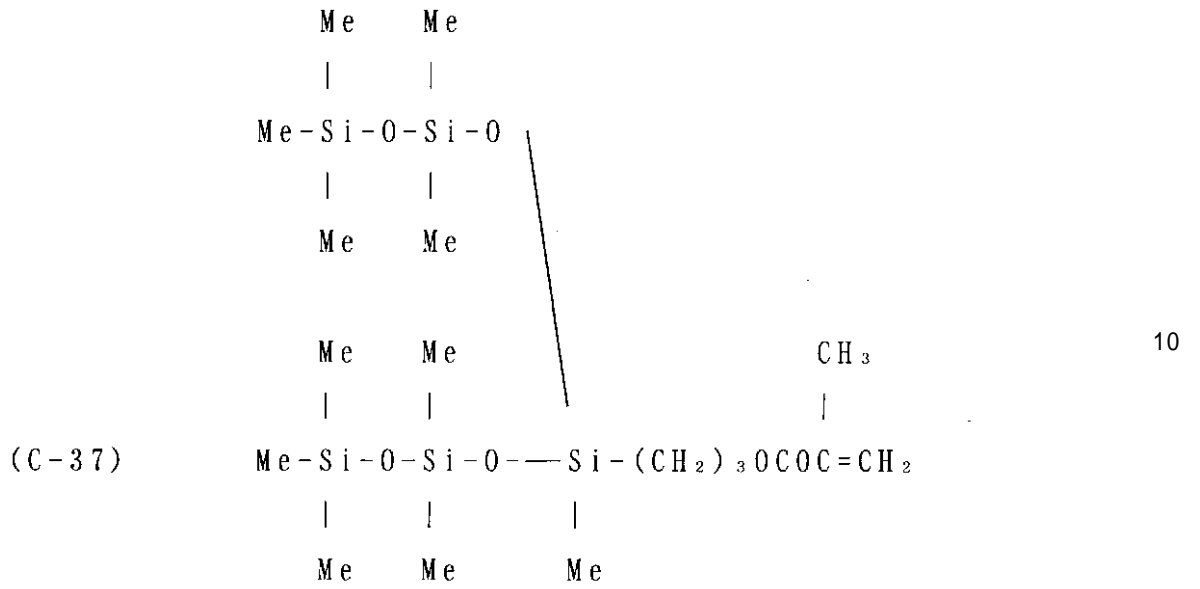
20



30

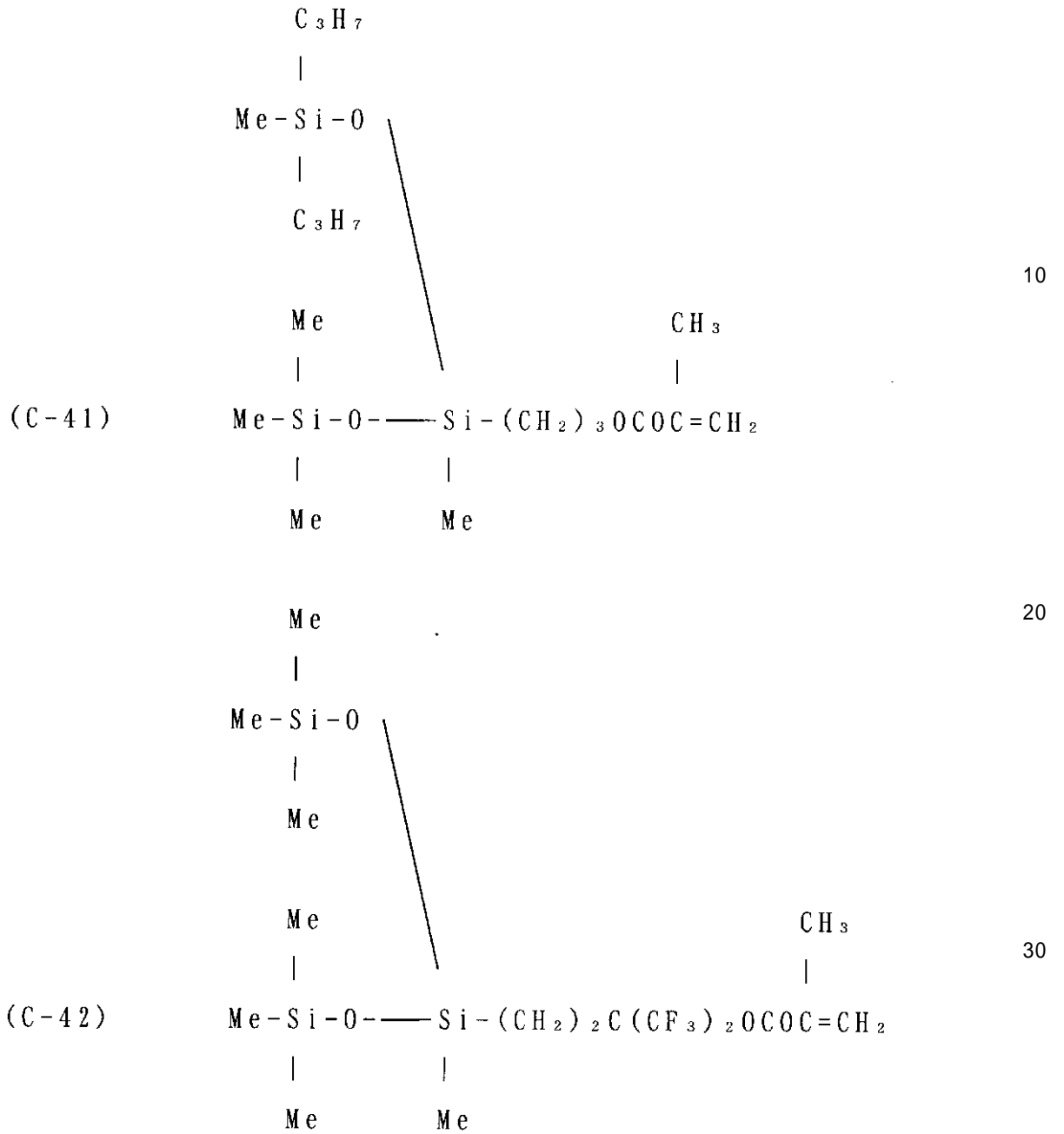
【 0 0 4 5 】

【 化 1 6 】



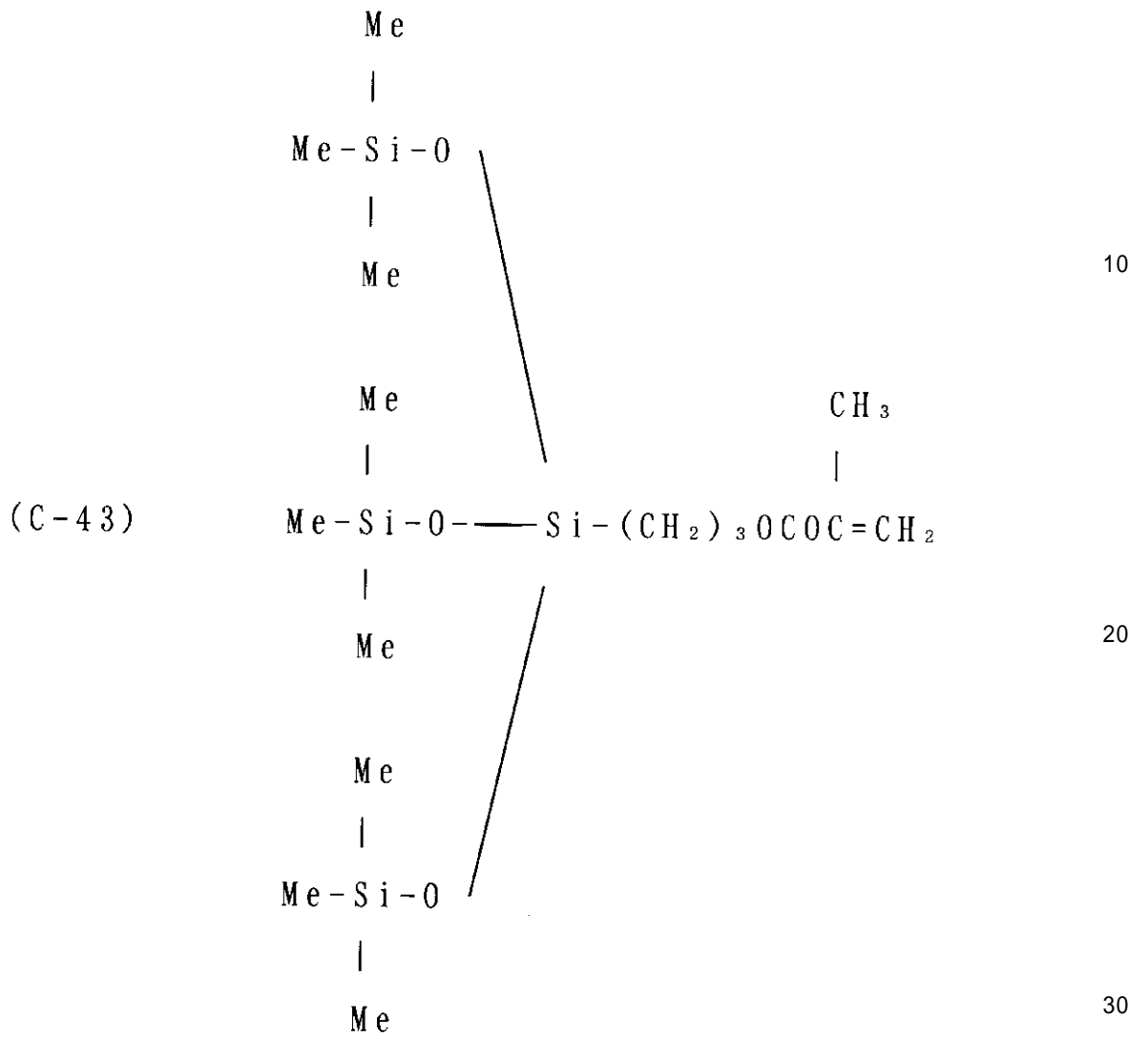
【 0 0 4 6 】

【 化 1 7 】



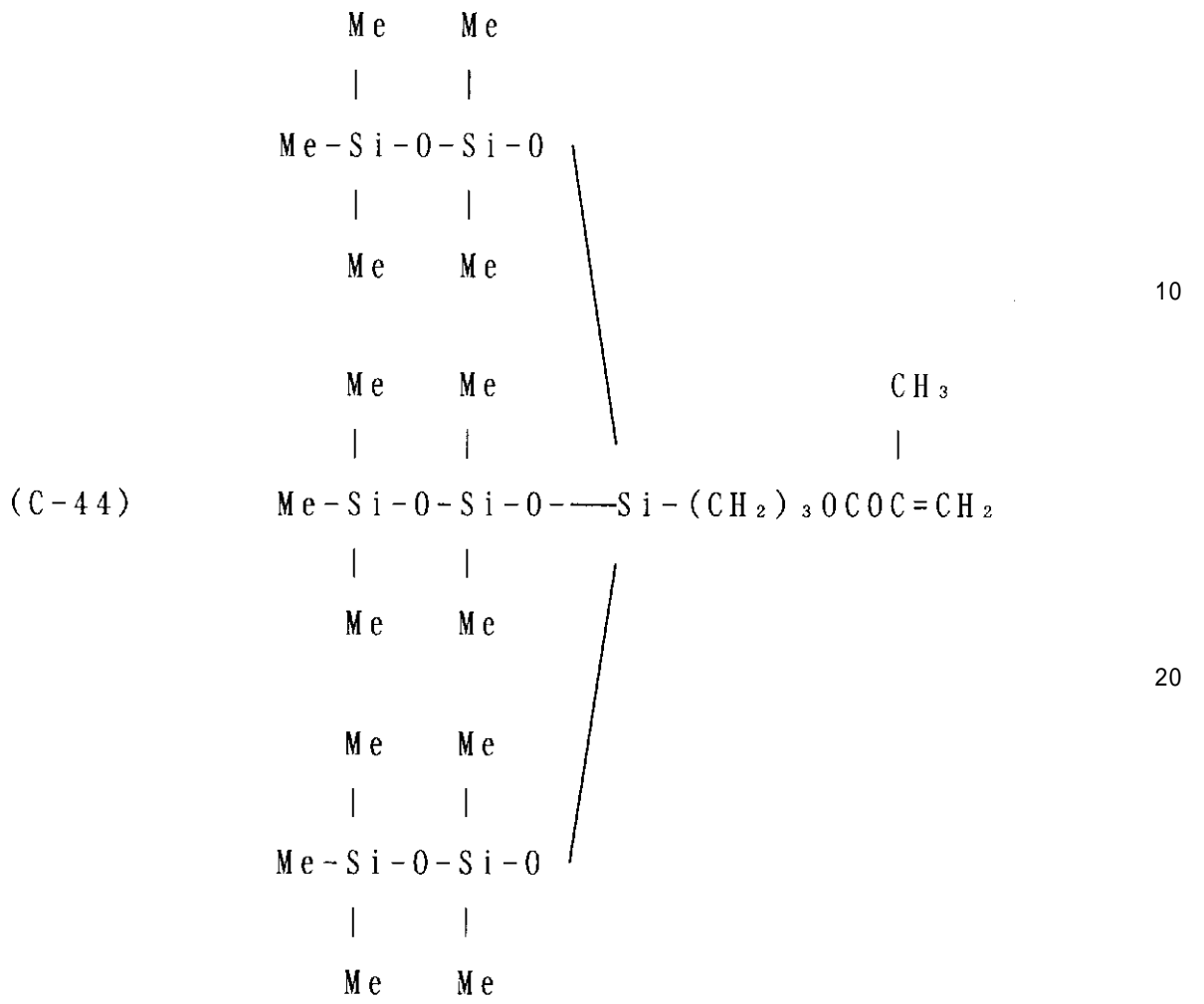
【 0 0 4 8 】

【 化 1 9 】

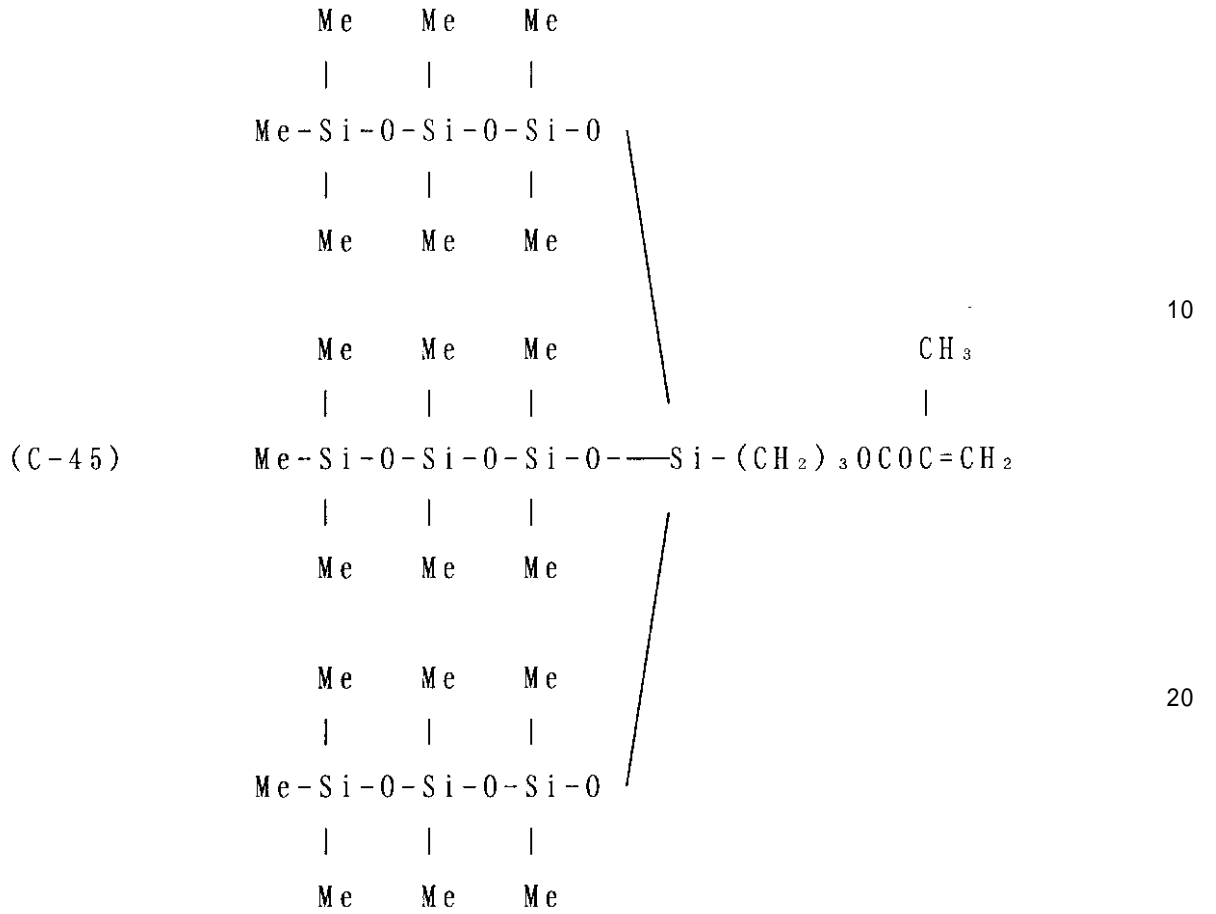


【 0 0 4 9 】

【 化 2 0 】

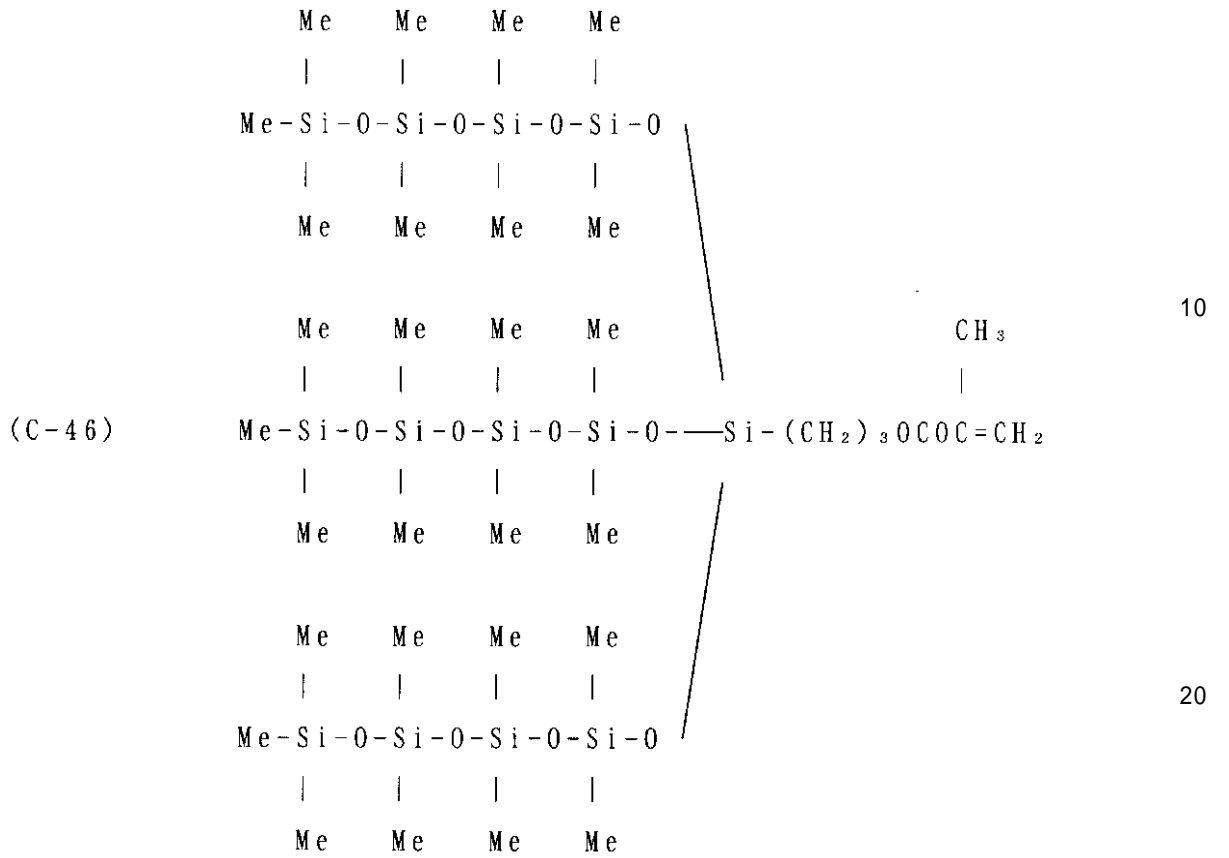


【 0 0 5 0 】
 【 化 2 1 】



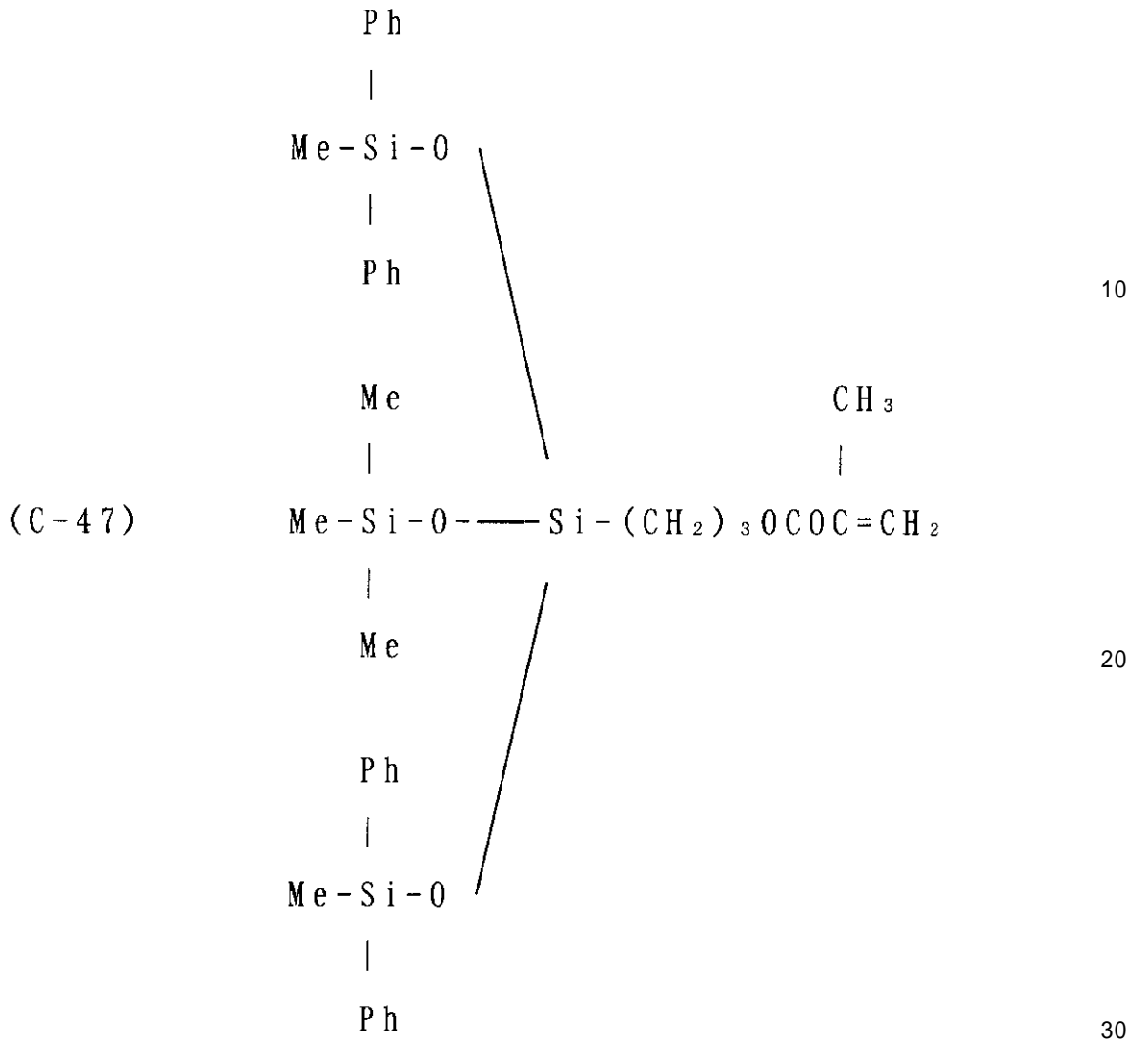
【 0 0 5 1 】

【 化 2 2 】



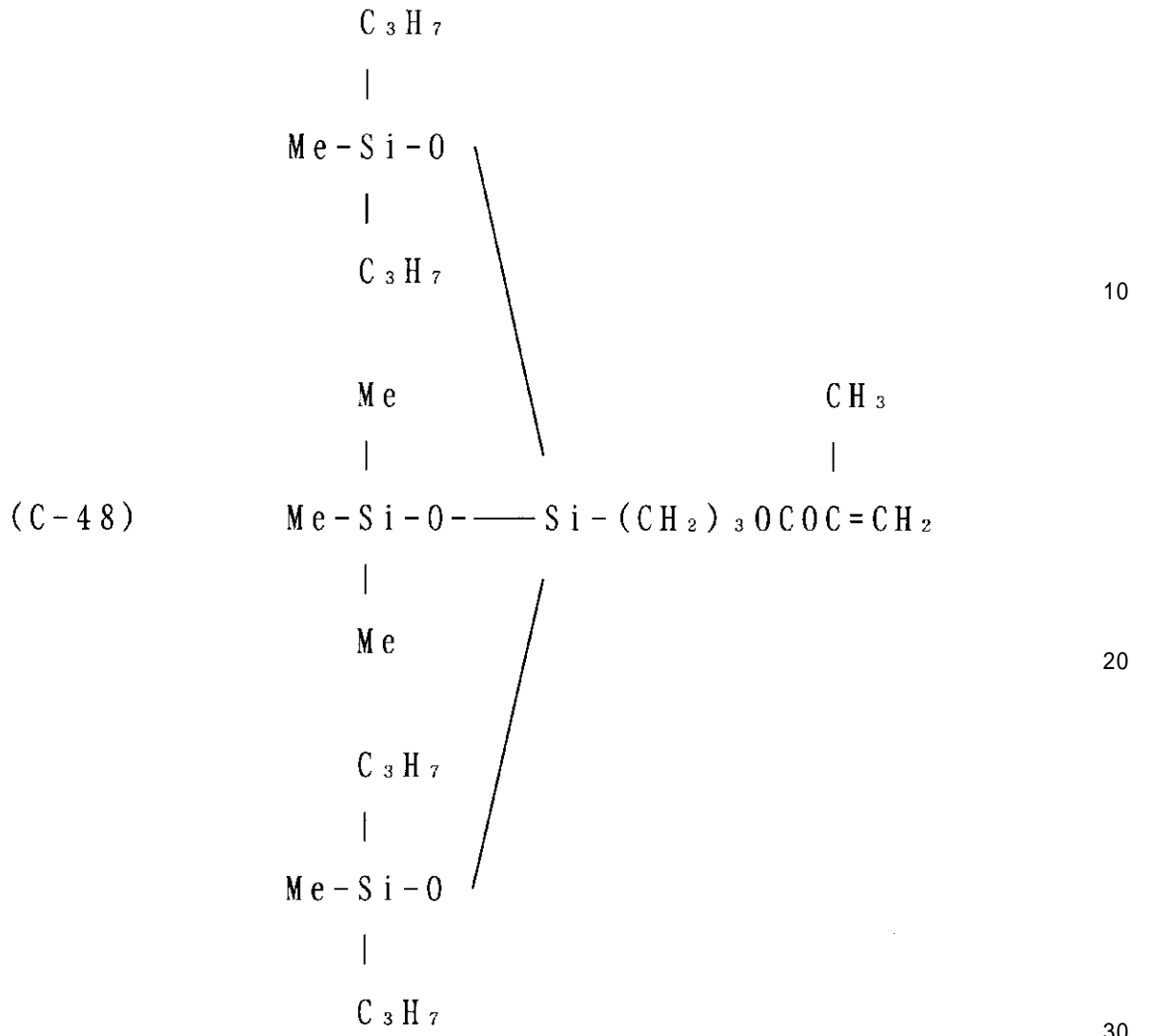
【 0 0 5 2 】

【 化 2 3 】

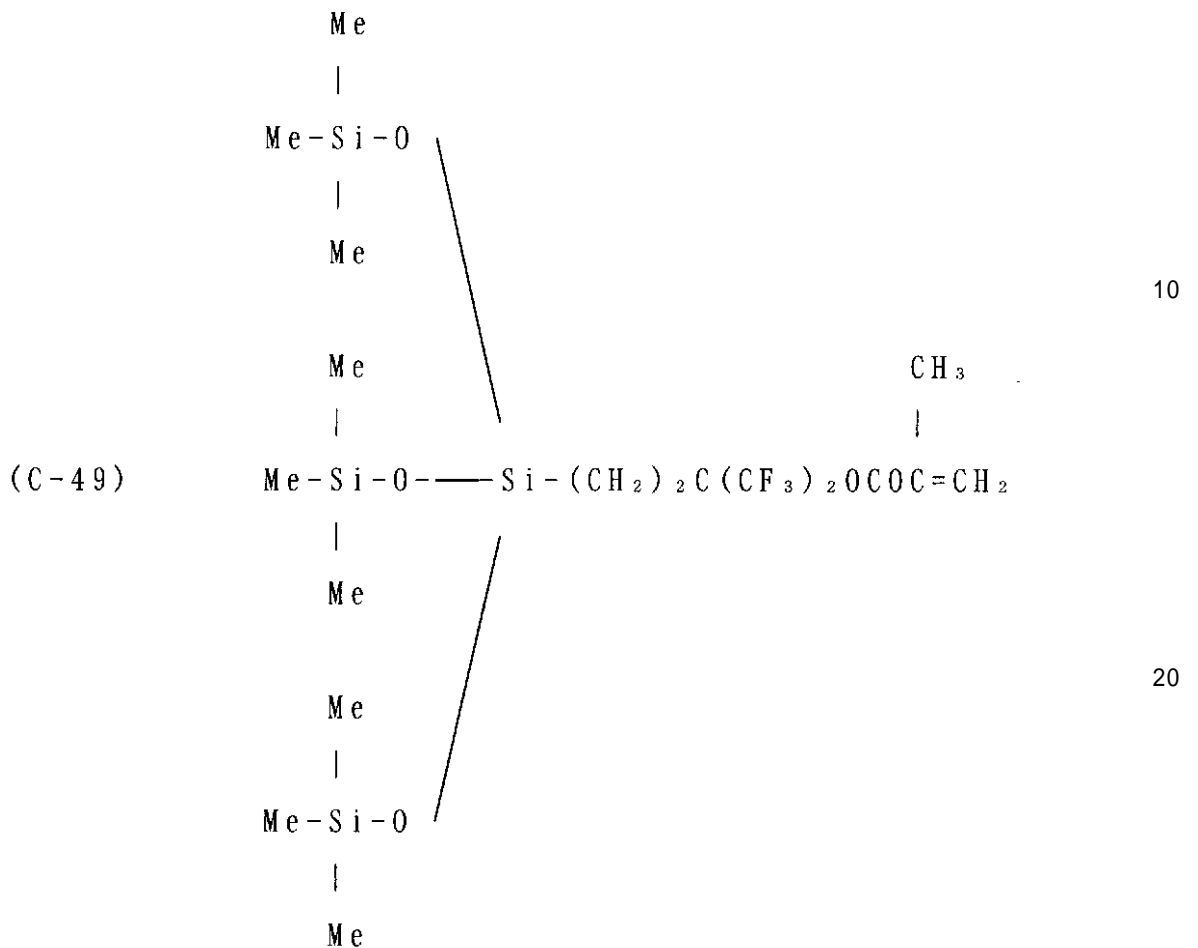


【 0 0 5 3 】

【 化 2 4 】



【 0 0 5 4 】
【 化 2 5 】



【0055】

但し、Me、Phはそれぞれメチル基、フェニル基を表わす。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0056】

本発明において、重合体(1)中にシリコン鎖含有エチレン性不飽和単量体(B)を重合せしめることにより、系によってはレベリング性の向上が見込め、さらには各種溶媒系において、塗工液の起泡性を抑制できる。

【0057】

本発明者等の知見によれば、レベリング性の向上による均質且つ平滑な塗膜の形成、起泡性の抑制という観点からは、一般式()中のR3及びR4が一般式()で示される様な分岐型の化合物を使用することがより好ましい。

【0058】

中でも、シリコン鎖長が短いもの、具体的には一般式()においてp = 0 ~ 3のものを用いることが好ましく、中でもp = 0の化合物を用いることがより好ましい。さらに、一般式()中のR3及びR4が一般式()で示され、一般式()中のR3'、R4'、R5'、R3''、R4''、R5''、R3'''、R4'''及びR5'''がすべてメチル基であり、且つr = s = t = 0の化合物を用いることが特に好ましい。

【0059】

本発明に係わる重合体(1)の製造方法には何ら制限はなく、公知公用の方法即ちラジカル重合法、カチオン重合法、アニオン重合法等の重合機構に基づき、溶液重合法、塊状重合法、懸濁重合法、更に乳化重合法等によって製造できる。

30

40

50

【 0 0 6 0 】

また、重合体の構造についても特に制限はなく、上記重合機構に基づいたランダム、交互、ブロック共重合体、各種リビング重合法或いは高分子反応を応用し分子量分布を制御したブロック、グラフト、スター型重合体等を自由に選択可能である。更に、このような重合体を得た後に、各種高分子反応、放射線、電子線紫外線等のエネルギー線を用いた方法等により重合体を変性することも可能である。

【 0 0 6 1 】

これらの方法の中で、工業的にはラジカル重合法が簡便であり好ましい。この場合重合開始剤としては、当業界公知のものを使用することができ、例えば過酸化ベンゾイル、過酸化ジアシル等の過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、フェニルアゾトリフェニルメタン等のアゾ化合物、Mn(acac)₃等の金属キレート化合物等が挙げられる。また、必要に応じてラウリルメルカプタン、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸等の連鎖移動剤や、更に2-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のカップリング基含有チオール化合物を連鎖移動剤を併用することが可能である。

【 0 0 6 2 】

このような重合開始剤、連鎖移動剤の片末端は、生成した重合体の分子鎖末端に位置することになるので、重合開始剤、連鎖移動剤の選択により、積極的に分子鎖末端に各種官能基を導入することも可能である。

【 0 0 6 3 】

本発明者等の知見によれば、目的とする基材に対する転写性を良好にするためには、重合体(1)の分子末端に水酸基及び/又はカルボキシル基を有することが好ましい。このような官能基を分子鎖末端に導入するためには、例えば、*t*-ブチルパーオキシマレイックアシッド、パーブチルMA(日本油脂(株)製)、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、VA-086(和光純薬工業(株)製)、2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(1-ヒドロキシブチル)-プロピオンアミド、VA-085(和光純薬工業(株)製)、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、VA-080(和光純薬工業(株)製)、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)ジヒドロクロライド、VA-060(和光純薬工業(株)製)、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、VA-057(和光純薬工業(株)製)等の重合開始剤、2-メルカプトエタノール、エチルチオグリコール酸、オクチルチオグリコール酸、チオリンゴ酸等の連鎖移動剤を用いる方法が挙げられる。

【 0 0 6 4 】

また、光増感剤や光開始剤の存在下での光重合、あるいは放射線や熱をエネルギー源とする重合によっても本発明に係るフッ素系のランダムもしくはブロック共重合体を得ることができる。

【 0 0 6 5 】

重合は、溶剤の存在下又は非存在下のいずれでも実施できるが、作業性の点から溶剤存在下の場合の方が好ましい。溶剤としては、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*tert*-ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル等のエステル類、2-オキシプロピオン酸メチル、2-オキシプロピオン酸エチル、2-オキシプロピオン酸プロピル、2-オキシプロピオン酸ブチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-メトキシプロピオン酸ブチル等のモノカルボン酸エステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン等の極性溶剤、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルピトール、エチルセロソルブアセテート等のエーテル類、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメ

10

20

30

40

50

チルエ - テルアセテ - ト、プロピレングリコ - ルモノエチルエ - テルアセテ - ト、プロピレングリコ - ルモノブチルエ - テルアセテ - ト等のプロピレングリコ - ル類及びそのエステル類、1,1,1 - トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族類、更にパ - フロロオクタン、パ - フロロトリ - n - ブチルアミン等のフッ素化イナ - トリキッド類のいずれも使用できる。尚、本発明が上記具体例によって、何等限定されるものでないことは勿論である。

【0066】

本発明に係わる重合体(1)の分子量は、数平均分子量で500~100,000が良く、好ましくは800~20,000、より好ましくは1,000~8,000が良い。分子量が上記範囲であると、初期の版、ロール、ベルト等への濡れ性、転写性及びそれに伴うレベリング効果が良好で、組成物中の他の成分との相溶性が向上するばかりでなく、分子の運動性が活性化することによるレベリング性が優れる。

10

【0067】

また、単量体(A)、(B)、(C)の共重合組成比は、目的とする系に応じて、他の成分との相溶性等を考慮して決定されるが、初期の版またはロールへの濡れ性、転写性さらにはレベリング性の実現の観点から、重量比で、(A)/(B)/(C)=0.1~50/0~99.8/0~99.8が好ましく、(A)/(B)/(C)=10~30/10~90/1~90であることがより好ましい。

20

【0068】

さらに、このような重合体(1)は、1種類だけを用いても、2種類以上を同じに用いても構わない。

【0069】

このような重合体(1)を、目的とするコーティング組成物中に添加する場合の添加量に特に制限はないが、通常コーティング組成物中に10ppm~5%、好ましくは100ppm~2%、特に好ましくは500ppm~1%である。

また、本発明に係わる転写を伴うコーティング用組成物は、重合体(1)を含有している以外には特に制限はなく、公知公用の組成物を適用できる。

【0070】

即ち、n - ヘプタン、n - ヘキサンの如き飽和炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、イソホロン、シクロヘキサノンの如きケトン類、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコールの如きアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如きエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセロソルブ、セロソルブ、ブチルセロソルブ、ブチルカルピトール、カルピトールアセテートの如き極性溶剤、1,1,1 - トリクロルエタン、クロロホルム等のハロゲン系溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル類、更にパ - フロロオクタン、パ - フロロトリ - n - ブチルアミン等のフッ素化イナ - トリキッド類等の有機溶剤、

30

、水、また、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、オレフィン樹脂、ビニル樹脂、フッ素樹脂等の各種樹脂類、有機・無機顔料、染料、カ - ボン等の着色剤、シリカ、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化カルシウム、炭酸カルシウム等の無機粉末、高級脂肪酸、ポリ(フッ化ビニリデン)、ポリ(テトラフロロエチレン)、ポリエチレン等の有機微粉末、感光剤、耐光性向上剤、耐候性向上剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、消泡剤、粘度調整剤、艶調整剤、重合体(1)以外のフッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、炭化水素系界面活性剤等の各種添加剤等を、目的に応じて選択した組成物を使用することが可能である。

40

【0071】

本発明に係わる基材としては、ガラス、石英、シリカ等の無機物、鉄、銅、フェライト、コバルト、ニッケル、アルミニウム等の金属及びそれらの合金、ポリエチレン、ポリスチ

50

レン、ポリメタアクリル酸メチル、ポリ塩化ビニル等に代表される熱可塑性樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン2,6ナフタレート等のポリエステル類、ポリパラフェニレンサルファイト、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂等のエンジニアリングプラスチック、SBR, NBR, EPDMフッ素ゴム、シリコンゴム等のゴム類、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。これら基材は、密着性良く被覆する場合、必要に応じて当業界公知のプライマー処理を施すことが可能である。

【0072】

本発明に係る組成物は、必要に応じて目的に見合った有機溶剤及び/または水で適当な濃度または粘度に調整した後、コーティングされる。コーティング方法については、発明が解決しようとする課題の項でも述べたように、本発明に係わる組成物の持つ優れた濡れ性、転写性とそれに伴うレベリング性能を実現させるためには、転写を伴うコーティングシステムであることが重要である。本発明における転写を伴うコーティングシステムとは、目的とするコーティング用組成物を、膜厚等の制御のため、一旦版、ロール、ベルト等の一時的な受け取り部材に付着させた後、この受け取り部材から目的とする基材上に転写する工程を含むシステムをいう。このような転写工程を伴うシステムには、特に制限はなく公知公用の方法を使用することが可能である。具体例としては、グラビアコーター、フレキソ印刷、凸版印刷、オフセット印刷等の各種印刷機、ロールコーター等が挙げられる。尚、本発明が上記具体例によって何等限定されるものでないことは勿論である。

【0073】

本発明に係る組成物は、各種印刷材料用組成物、各種フィルム、紙、金属、ガラス、プラスチック等の表面処理剤用組成物、感光性樹脂組成物、塗料用組成物等に利用することが可能である。

【0074】

【実施例】

次に本発明をより詳細に説明するために参考例、実施例及び比較例を掲げるが、これらの説明によって本発明が何等限定されるものでないことは勿論である。文中の「部」は、断わりのない限り重量基準である。

【0075】

参考例1(重合体1-1の合成)

攪拌装置、コンデンサー、温度計を備えたガラスフラスコにフッ素系単量体 A-1 16重量部、ポリエチレンオキシド鎖含有メタクリレート(エチレンオキシド鎖の平均付加モル数; 23モル)であるNKエステルM-230G(新中村化学工業(株)製、以下M-230Gと略す)71重量部、メチルメタクリレート(以下、MMAと略す)8重量部、2-ヒドロキシルエチルメタアクリレート(以下、2-HEMAと略す)5重量部、そしてメチルイソブチルケトン(以下、MIBKと略す)233重量部を仕込み、窒素ガス気流中、85℃にて、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(以下、AIBNと略す)1.0重量部と、分子量調整剤として2-メルカプトエタノール7.5重量部を添加した後、12時間で重合を完結させた。然る後にエバポレーターを用いて重合体溶液よりMIBKを飛散させ、固形分濃度97%以上の重合体を得た。

【0076】

参考例2~8(重合体1-2~1-8の合成)

参考例1と同様にして各重合体を得た。

但し、1-3の分子量調整剤には、2-メルカプトエタノールの代わりにラウリルメルカプタン7.5重量部を添加した

【0077】

【表1】

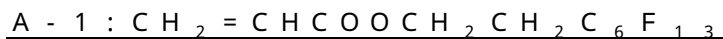
参考例	重合体の番号	共重合体組成 (重量部)	分子量調整剤
1	1 - 1	A-1/M-230G/MMA/2-HEMA=16/71/8/5	メルカプトエタノール
2	1 - 2	A-1/M-230G/MMA/2-HEMA=35/52/8/5	メルカプトエタノール
3	1 - 3	A-1/M-230G/MMA/2-HEMA=16/71/8/5	ラウリルメルカプトタン
4	1 - 4	A-1/M-90G/MMA/2-HEMA=16/71/8/5	メルカプトエタノール
5	1 - 5	A-1/M-230G/MMA/2-EHA=16/71/8/5	メルカプトエタノール
6	1 - 6	A-1/M-230G/MMA/2-HEMA=9/78/8/5	メルカプトエタノール
7	1 - 7	A-3/M-230G/MMA/2-HEMA=16/71/8/5	メルカプトエタノール
8	1 - 8	17FA/M-230G/MMA/2-HEMA=16/71/8/5	メルカプトエタノール

10

20

【0078】

尚、表1中の略号は以下の通りである。



2-EHA: 2エチルヘキシルアクリレート

M-90G: ポリエチレンオキシド鎖含有メタクリレート (エチレンオキシド鎖の平均付加モル数; 9モル) NKエステルM-90G (新中村化学工業(株)製)



30

【0079】

実施例1~7及び比較例1~3

クレゾールとホルムアルデヒドとを縮合してなるフェノールノボラック樹脂100重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート400重量部に溶解して溶液を調整し、参考例1~8にて合成した重合体1-1~1-8を所定の添加量添加した後、0.1μmのPTFE製フィルターで精密濾過してコーティング用組成物を調製した。

得られたコーティング用組成物をロールコーターにてPETフィルム上にコーティングした後、100℃ホットプレート上で90秒間加熱して溶媒を除去し、膜厚が約1.5μmになる様に調整した。

40

【0080】

<評価基準>

PETフィルムに転写する前のロール状態の目視評価

: 均一に付着

: 僅かなムラあり

×: ハジキあり

【0081】

乾燥後皮膜の状態の目視評価

: 均一

50

○：僅かなムラあり
 ×：筋ムラ発生
 【0082】
 【表2】

実施例	添加量 (ppm)	重合体 の番号	転写前ロールの状態	乾燥後皮膜の状態
1	1000	1-1	○	○
2	1000	1-2	○	△
3	1000	1-3	○	△
4	1000	1-4	○	△
5	1000	1-5	○	○
6	1000	1-6	△	○
7	1000	1-7	△	○
8	500	1-1	△	○
比較例	添加量 (ppm)	重合体 の番号	転写前ロールの状態	乾燥後皮膜の状態
1	1000	1-8	○	×
2	500	1-8	○	×
3	—	添加せず	×	×

【0083】

尚、表中添加量はフェノールノボラック樹脂ソリッドに対して重合体(I)ソリッドの値を示す。

【0084】

【発明の効果】

本発明に係る組成物は、グラビアコーティング法、ロールコーティング法、印刷法等の転写を伴うコーティングシステムにおいて、目的とする基材上で良好なレベリング性を得ることが可能である。

10

20

30

40

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭63-061032(JP,A)
特開平08-283654(JP,A)
特開平10-230154(JP,A)
特開平10-309455(JP,A)
特開平11-209787(JP,A)
特開昭62-164770(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09D 1/00-201/10