(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
2017 年 2 月 2 日(02.02.2017)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2017/018146 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 220/60 (2006.01) *C08F 230/02* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *C09D 4/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/070043

(22) 国際出願日: 2016 年 7 月 6 日(06.07.2016)

(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 2015-149245 2015 年 7 月 29 日(29.07.2015) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 深川　清隆(FUKAGAWA Kiyotaka); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地　富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 渡辺　望稔，外(WATANABE Mochitoshi et al.); 〒1010032 東京都千代田区岩本町２丁目３番３号　友泉岩本町ビル６階 Tokyo (JP).

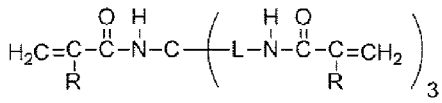
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

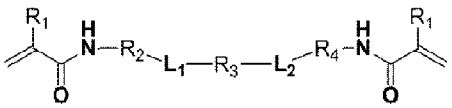
[続葉有]

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION, COATING, AND LAMINATE

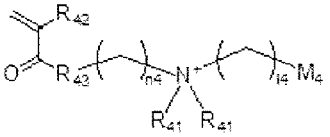
(54) 発明の名称 : 硬化性組成物、コーティングおよび積層体



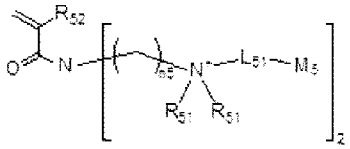
(I)



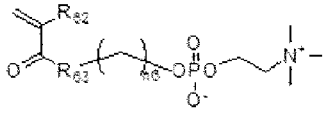
(II)



(IV)



(V)



(VI)

(57) **Abstract**: The purpose of the present invention is to provide a curable composition, coating, and laminate which allow production of a coating which can exhibit excellent anti-fogging properties, and is excellent in persistence of the anti-fogging properties while maintaining high hardness. The present invention is a curable composition containing at least one multifunctional (meth)acrylamide compound selected from the group consisting of compounds represented by general formula (I) and compounds represented by general formula (II), and at least one betaine monomer selected from the group consisting of compounds represented by general formulae (IV)-(VI), and a coating and laminate which use the curable composition.

(57) 要約: 本発明は優れた防曇性を発現させることができ、高い硬度を維持しつつ防曇の耐久性に優れるコーティングを製造することができる、硬化性組成物、コーティングおよび積層体の提供を目的とし、本発明は、一般式（Ｉ）で表される化合物および一般式（ＩＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、一般式（ＩＶ）～（ＶＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のベタインモノマーとを含む、硬化性組成物、これを用いるコーティング並びに積層体である。

WO 2017/018146 A1

MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性組成物、コーティングおよび積層体

技術分野

[0001] 本発明は硬化性組成物、コーティングおよび積層体に関する。

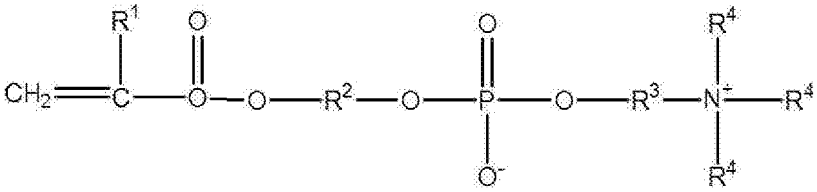
背景技術

[0002] 近年、インクジェット記録技術の進歩により、写真やオフセット印刷の高精細画像向けに、インクジェット記録方法が用いられるようになってきており、高品質な記録が求められている。

[0003] 上記要求に対して、吐出安定性に優れるインク組成物を提供することを目的として、水と、架橋されたポリマーによって顔料の表面の少なくとも一部が被覆されている架橋ポリマー被覆顔料と、顔料から遊離しているポリマーと、インク組成物の全質量に対して３０ｐｐｍ～２００ｐｐｍの少なくとも１種の２価の金属イオンとを含むインク組成物が開示されている（特許文献１）。

[0004] 一方、特許文献２には、材料の表面に防曇性、防汚性を与えることができる防曇剤組成物を提供することを目的として、Ａ成分として下記一般式［Ｉ］で表わされる（メタ）アクリレートを構成成分として３０重量％以上含有するポリマー０．０１～３０重量％と、Ｂ成分として上記ポリマーを溶解する溶媒６９～９９．９重量％からなることを特徴とする防曇剤組成物が開示されている。

[化1]



・・・［Ｉ］

｛式中、Ｒ[1]は水素原子またはメチル基を示し、Ｒ[2]は－（ＣＨ$_2$ＣＨＲ[5]）$_m$－基または－（ＣＨ$_2$ＣＨＲ[5]Ｏ）$_m$ＣＨ$_2$ＣＨＲ[5]－基を示す（ただし、Ｒ[5]は水素原子

またはメチル基を示し、ｍは１～８の整数を示す。）。またR^3は－（CH_2）$_n$－基を示し（ｎは２～４の整数を示す。）、さらにR^4は同一でも異なっていてもよく炭素数１～８のアルキル基を示す。}

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開２０１３－１９４２２６号公報

特許文献2：特開２０００－１９２０２０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] このようななか、本発明者が特許文献１を参考に、多官能（メタ）アクリルアミド化合物とヒドロキシ基を有する（メタ）アクリレートとを含有する組成物を調製しこれを評価したところ、このような組成物から得られたコーティングでは曇りが生じる、および、防曇性を維持できない場合があることが明らかとなった（本明細書の比較例２に対応する）。

また、特許文献２を参考に、多官能アクリレートとベタイン構造を有するモノマーとを含有する組成物を調製し評価したところ、このような組成物から得られたコーティングでは曇りが生じ、防曇性を維持できない、および、硬度が低い場合があることが明らかとなった（本明細書の比較例３に対応する）。

本発明は、上記実情を鑑みて、優れた防曇性を発現させることができ、高い硬度を維持しつつ防曇の耐久性に優れるコーティングを製造することができる、硬化性組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、コーティング、積層体を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究した結果、特定の構造を有する多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、特定の構造を有するベタインモノマーとを含む組成物によれば、所定の効果が得られることを見出し、本発

明に至った。

本発明は上記知見等に基づくものであり、具体的には以下の構成により上記課題を解決するものである。

[0008] ［１］ 後述する一般式（Ｉ）で表される化合物および後述する一般式（ＩＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、

後述する一般式（ＩＶ）～（ＶＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のベタインモノマーとを含む、硬化性組成物。

［２］ 多官能（メタ）アクリルアミド化合物とベタインモノマーとの質量比が、１０：９０～９０：１０である、［１］に記載の硬化性組成物。

［３］ 多官能（メタ）アクリルアミド化合物の含有量が、組成物の固形分に対して、１０質量％以上９０質量％未満である、［１］または［２］に記載の硬化性組成物。

［４］ ［１］～［３］のいずれか記載の硬化性組成物を光または熱で硬化させることによって得られる、コーティング。

［５］ 基材と基材の上に配置された［４］に記載のコーティングとを有する積層体。

発明の効果

[0009] 本発明の硬化性組成物によれば、優れた防曇性を発現させることができ、高い硬度を維持しつつ防曇の耐久性に優れるコーティングを製造することができる。

本発明のコーティングおよび本発明の積層体は、優れた防曇性を発現させることができ、高い硬度を維持しつつ防曇の耐久性に優れる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]図１は、本発明の積層体の一例を模式的に表した断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明について以下詳細に説明する。

[0012] 本明細書において、「（メタ）アクリルアミド」とは、アクリルアミド、

メタアクリルアミドのいずれかまたは双方を包含する概念であり、「（メタ）アクリル」「（メタ）アクリレート」の用語についても同様の意味である。また、「～」を用いて表される数値範囲は、「～」前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

本明細書において、特定の符号で表示された置換基や連結基等（以下、置換基等という）が複数あるとき、または、複数の置換基等を同時に規定するときには、それぞれの置換基等は互いに同一でも異なっていてもよいことを意味する。このことは、置換基等の数の規定についても同様である。

さらに、本明細書中、基（原子団）の表記において、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

また、本明細書において、成分が２種以上の物質を含む場合、上記成分の含有量とは、２種以上の物質の合計の含有量を指す。

本明細書において、防曇性の発現、硬度の維持および防曇の耐久性のうち少なくとも１つにより優れる場合、これを本発明の効果がより優れるということがある。

[0013] ［硬化性組成物］

本発明の硬化性組成物（以下これを「本発明の組成物」とも言う。）は、後述する一般式（Ｉ）で表される化合物および後述する一般式（ＩＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、後述する一般式（ＩＶ）～（ＶＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のベタインモノマーとを含む。

[0014] 本発明の組成物はこのような構成をとるため、所望の効果が得られるものと考えられる。その理由は明らかではないが、およそ以下のとおりと推測される。

上述のとおり、組成物が多官能（メタ）アクリルアミド化合物とヒドロキ

シ基を有するアクリレートとを含有する場合、防曇性が発現せず、防曇の耐久性が低かった。この現象は、このような組成物から得られるコーティングの親水性が低いことに起因するとの知見が得られている（比較例２）。

組成物がベタインモノマーと多官能（メタ）アクリレートとを含有する場合、得られるコーティングは防曇が発現せず、防曇の耐久性、硬度が低かった。本発明者の検討から、この現象は、得られる組成物が白濁し、つまり、ベタインモノマーと多官能（メタ）アクリレートとの相溶性が低いことに起因するとの知見が得られている（比較例３）。

また、組成物が塩（カチオンとアニオンが隣接する）を有するモノマーを含有する場合、防曇性が発現せず、防曇の耐久性が低かった。この現象は、このような組成物から得られるコーティングの親水性が低いことに起因するとの知見が得られている（比較例４）。

本発明は、上記知見に基づくものであり、後述する、特定の（メタ）アクリルアミド化合物と特定のモノマーとを組合せて使用することを特徴とするものである。すなわち、上記組合せの場合、相溶性が高く、得られるコーティングの親水性が高くなることによって防曇性が発現し、かつ、得られるコーティングの硬度を高くしつつ防曇の耐久性に優れると考えられる。

[0015] 以下、本発明の組成物に含有される各成分について詳述する。

〔多官能（メタ）アクリルアミド化合物〕

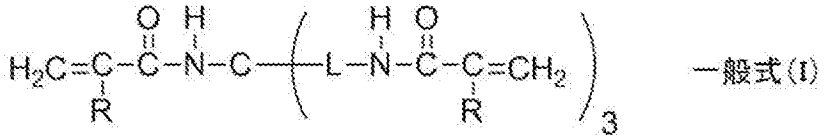
本発明の組成物は、下記一般式（Ｉ）で表される化合物および下記一般式（ＩＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能（メタ）アクリルアミド化合物を含有する。

本発明において、多官能（メタ）アクリルアミド化合物は、複数のエチレン性不飽和結合を有するため、架橋剤として機能することができる。このことによって、得られるコーティングの硬度を高くし、防曇の耐久性を優れたものとすることができる。

また、多官能（メタ）アクリルアミド化合物はアミド結合を有するため、得られるコーティングは親水性に優れ、防曇性を発現することができる。

[0016] ＜一般式（Ｉ）で表される化合物＞

[化2]



[0017] 一般式（Ｉ）中、Ｒは、水素原子またはメチル基を表す。複数あるＲは同一であっても、異なってもよい。

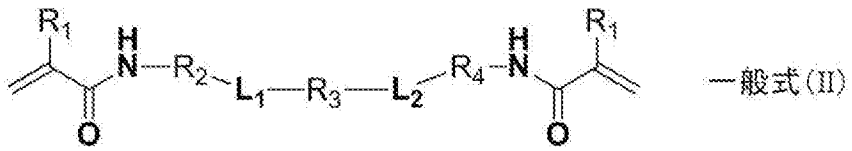
Ｌは、それぞれ独立に、－Ｏ－、炭素数２～４のアルキレン基、またはこれらを組み合わせた２価の連結基を表す。なお、Ｌに隣接するアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。つまり、アミド基中の窒素原子に隣接する基としては、炭素数２～４のアルキレン基が位置することが好ましい。

上記「これらを組み合わせた２価の連結基」としては、例えば、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－などの－Ｏ－を含む炭素数２～４のアルキレン基、－（Ｏ－アルキレン基（炭素数２～４））$_n$－で表される基（ｎは、２以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、１００程度が挙げられる。）などが挙げられる。なお、「これらを組み合わせた２価の連結基」として例示した各基において、２つの結合箇所のどちらがアミド基に結合しても構わない。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、Ｌとしては、－Ｏ－を含む炭素数２～４のアルキレン基であることが好ましい。

[0018] ＜一般式（ＩＩ）で表される化合物＞

[化3]



[0019] 一般式（ＩＩ）中、Ｒ$_1$は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表

す。

R_2、R_4は、それぞれ独立に、－Ｏ－、炭素数１～４のアルキレン基、またはこれらを組み合わせた２価の連結基を表す。なお、R_2およびR_4に隣接するアミド基中の窒素原子に隣接する位置には、炭素原子が位置することが好ましい。アミド基中の窒素原子に隣接する基としては、炭素数１～４のアルキレン基が位置することが好ましい。

上記「これらを組み合わせた２価の連結基」としては、例えば、－ＯＣH_2－、－ＯＣH_2ＣH_2－、－ＯＣH_2ＣH_2ＣH_2－、－ＯＣH_2ＣH_2ＣH_2ＣH_2－、－ＣH_2ＯＣH_2－、－ＣH_2ＯＣH_2ＣH_2－、－ＣH_2ＯＣH_2ＣH_2ＣH_2－などの－Ｏ－を含む炭素数１～４のアルキレン基；－（Ｏ－アルキレン基（炭素数１～４））$_n$－で表される基（ｎは、２以上の整数を表す。上限は特に制限されないが、１００程度が挙げられる。）などが挙げられる。なお、「これらを組み合わせた２価の連結基」として例示した各基において、２つの結合箇所のどちらがアミド基に結合しても構わない。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R_2、R_4としては、炭素数１～４のアルキレン基、－Ｏ－を含む炭素数１～４のアルキレン基であることがより好ましい。

[0020] 一般式（ＩＩ）中、R_3は、－Ｏ－、炭素数１～４のアルキレン基、下記一般式（ＩＩＩ）で表される基、または、これらを組み合わせた２価の連結基を表す。

上記「これらを組み合わせた２価の連結基」としては、例えば、上記R_2およびR_4にて述べた基が挙げられる。なお、一般式（ＩＩＩ）で表される基と他の基とを組み合わせる場合は、一般式（ＩＩＩ）で表される基中の窒素原子には炭素数１～４のアルキレン基が結合することが好ましい。

なかでも、本発明の効果がより優れる点で、R_3としては、炭素数１～４のアルキレン基、－Ｏ－を含む炭素数１～４のアルキレン基、または、一般式（ＩＩＩ）で表される基が好ましい。

[0021] L_1、L_2は、それぞれ独立に、単結合または下記一般式（ＩＩＩ）で表され

る基を表す。

R_3が一般式（ＩＩＩ）を表す場合には、L_1およびL_2はいずれも単結合であることが好ましい。

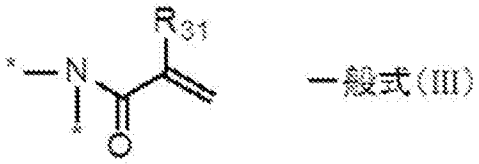
[0022] 一般式（ＩＩ）において、R_3が一般式（ＩＩＩ）で表される基である場合、R_2およびR_4をそれぞれ独立に例えば炭素数１～４のアルキレン基とし、L_1およびL_2を単結合とすることができる。

R_3が炭素数１～４のアルキレン基である場合、L_1およびL_2を下記一般式（ＩＩＩ）で表される基とし、R_2およびR_4をそれぞれ独立に炭素数１～４のアルキレン基とすることができる。

R_3が－Ｏ－を含む炭素数１～４のアルキレン基である場合（例えば、－CH_2OCH_2－）、L_1およびL_2を単結合とし、R_2およびR_4をそれぞれ独立に－Ｏ－を含む炭素数１～４のアルキレン基（例えば、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－）とすることができる。

[0023] （一般式（ＩＩＩ）で表される基）

[化4]



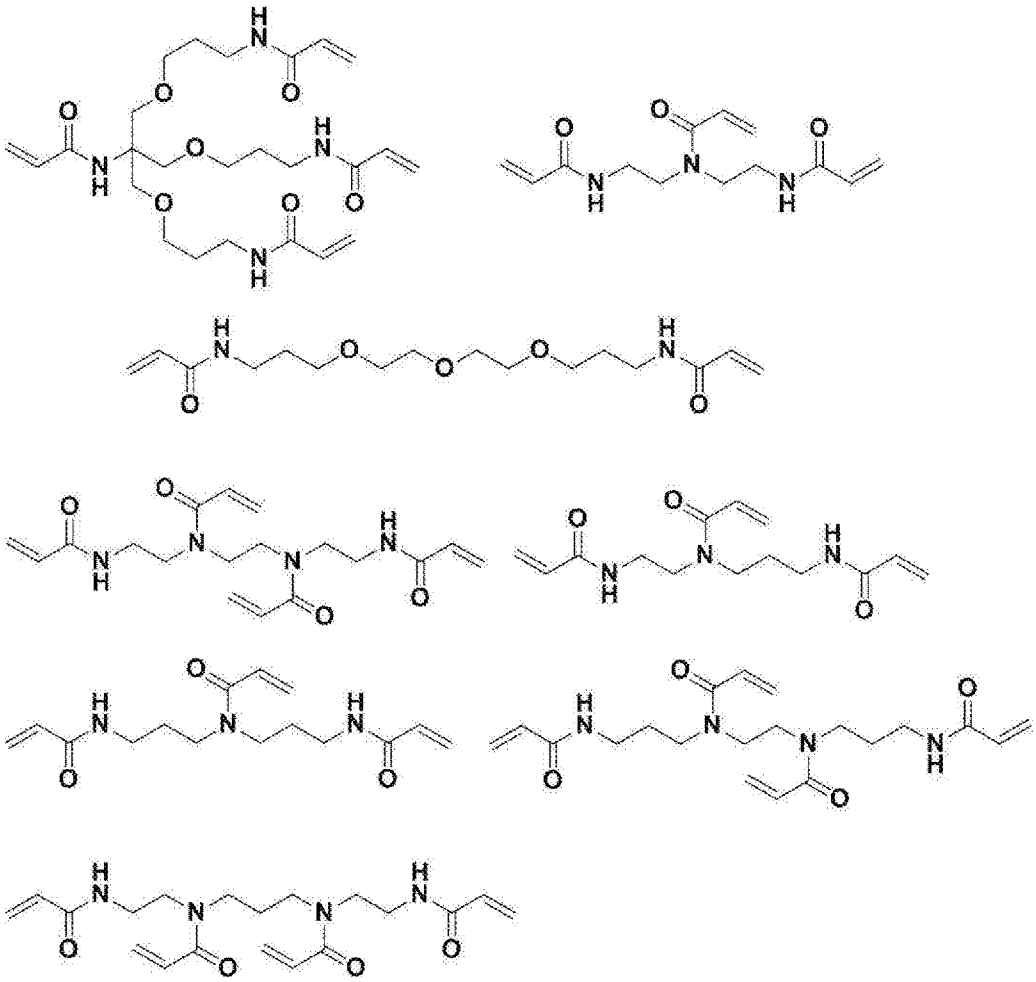
一般式(III)

[0024] 一般式（ＩＩＩ）中、R_{31}は、水素原子またはメチル基を表し、＊は結合箇所を示す。なお、通常、＊には炭素原子が位置する。

[0025] 一般式（Ｉ）または（ＩＩ）で表される化合物の具体例を以下に示す。

[0026]

[化5]



[0027] 一般式（Ｉ）または（ＩＩ）で表される化合物は、各種市販品を利用することもできるし、公技番号２０１３－５０２６５４号記載の方法により合成することができる。

多官能（メタ）アクリルアミド化合物はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0028]（多官能（メタ）アクリルアミド化合物の含有量）

上記の多官能（メタ）アクリルアミド化合物の含有量は、組成物の固形分（全固形分）に対して、１０質量％以上９０質量％未満であることが好ましく、２０～８０質量％であることがより好ましい。

組成物の固形分とは、硬化物を形成する際に、乾燥により除去される成分、具体的には、溶媒を本発明の組成物から除いた成分をいう。言い換えれば

、固形分とは、最終的に硬化物を形成する成分であり、上述した、多官能（メタ）アクリルアミド化合物、ベタインモノマーが含まれる。本発明の組成物がさらに後述するその他のモノマー、開始剤を含む場合、固形分にはこれらが含まれる。

[0029] 〔ベタインモノマー〕

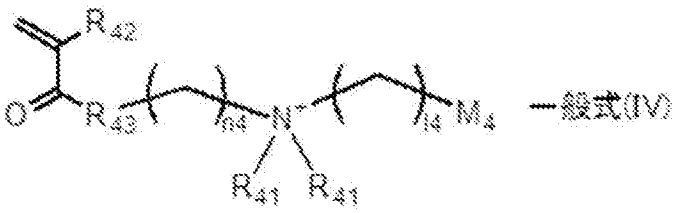
本発明の組成物に含有されるベタインモノマーは下記一般式（ＩＶ）～（ＶＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種である。

ベタインは、一般的に、正電荷と負電荷とを同一分子内の隣り合わない位置に持ち、正電荷をもつ原子には水素原子が結合しておらず、分子全体としては電荷を持たない化合物（分子内塩）をいう。

本発明の組成物がベタインモノマーを含有することによって、得られるコーティングは親水性に優れ、防曇性を発現することができる。

[0030] ＜一般式（ＩＶ）で表される化合物＞

[化6]



一般式(IV)

[0031] 一般式（ＩＶ）中、R_{41}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、および、ｉ－プロピル基のいずれかである。複数のR_{41}は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。モノマーの合成の容易さの観点からR_{41}はともに同じ置換基を表すことが好ましい。なかでも、R_{41}はメチル基が特に好ましい。

R_{42}は水素原子またはメチル基である。

R_{43}は－ＮＨ－または－Ｏ－を表す。

[0032] ｎ４は１～４の整数である。ｎ４が大きくこの部分のアルキレン鎖が長すぎると、本発明の組成物がさらに溶媒を含有する場合、溶媒への溶解性の低下が起こる場合がある。これらの観点から一般式（ＩＶ）においてM_4がSO^{3-}である場合、ｎ４は３が特に好ましい。一般式（ＩＶ）においてM_4がCOO^{-}

である場合、ｎ４は２が特に好ましい。

[0033] Ｉ４は１～４の整数である。Ｉ４が大きくこの部分のアルキレン鎖が長すぎると、本発明の組成物がさらに溶媒を含有する場合、溶媒への溶解性の低下が起こる場合がある。これらの観点から一般式（ＩＶ）においてM_4がSO^{3-}である場合、Ｉ４は４が特に好ましい。一般式（ＩＶ）においてM_4がCOO^-である場合、Ｉ４は１が特に好ましい。

[0034] 本明細書において、SO^{3-}を有するベタインモノマーをスルホベタインモノマーと称する場合がある。また、COO^-を有するベタインモノマーをカルボキシベタインモノマーと称する場合がある。

一般式（ＩＶ）において、M_4はSO^{3-}またはCOO^-を表す。M_4がSO^{3-}である場合、上記ベタインモノマーはスルホベタインモノマーに該当する。M_4がCOO^-である場合、上記ベタインモノマーはカルボキシベタインモノマーに該当する。

[0035] 一般式（ＩＶ）においてM_4がSO^{3-}である場合、R_{43}は－ＮＨ－であることが好ましい。

一般式（ＩＶ）においてM_4がCOO^-である場合、R_{43}は－Ｏ－であることが好ましい。

[0036] 式（ＩＶ）で表される化合物としては、例えば、下記式（ＩＶ－１）で表される化合物（実施例で使用された化合物６）、

Ｎ－（４－スルホブチル）－Ｎ－（メタクリロイルアミノプロピル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムベタインのようなＮ－（４－スルホアルキル）－Ｎ－（（メタ）アクリロイルアミノアルキル）－Ｎ，Ｎ－ジアルキルアンモニウムベタイン；

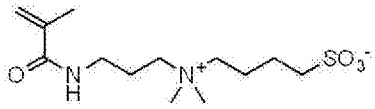
Ｎ－（３－スルホプロピル）－Ｎ－（メタクリルオキシエチル）－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムベタインのようなＮ－（４－スルホアルキル）－Ｎ－（（メタ）アクリロイルオキシアルキル）－Ｎ，Ｎ－ジアルキルアンモニウムベタイン；

下記式（ＩＶ－２）で表される化合物（実施例で使用されたＧＬＢＴ：Ｎ－

メタアクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムメチル－α－カルボキシベタイン）が挙げられる。

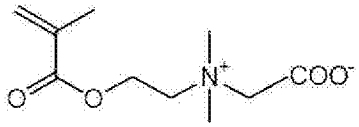
[0037] [化7]

化合物６



(IV-1)

GLBT

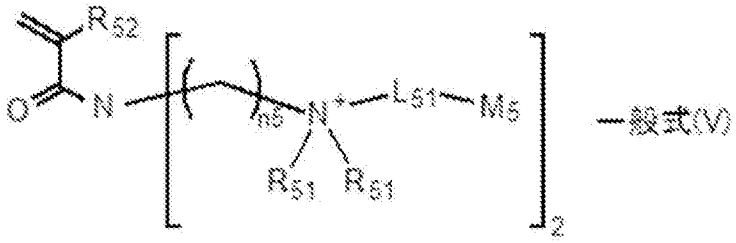


(IV-2)

[0038] 上記式（ＩＶ）で表される化合物は、式（ＩＶ－１）で表される化合物または式（ＩＶ－２）で表される化合物であることが好ましい。

[0039] ＜一般式（Ｖ）で表される化合物＞

[化8]



一般式(V)

[0040] 一般式（Ｖ）中、R_{51}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、および、ｉ－プロピル基のいずれかである。複数のR_{51}は、それぞれ同じでも異なっていてもよい。モノマーの合成の容易さの観点からR_{51}はともに同じ置換基を表すことが好ましい。なかでも、R_{51}はメチル基が特に好ましい。

なお、一般式（Ｖ）において［　］内の構造は２つとも同じでも異なってもよいが、合成の便宜から同じであることが好ましい。

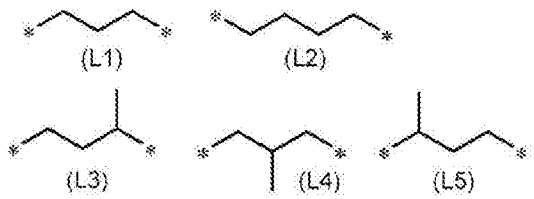
[0041] R_{52}は水素原子またはメチル基である。

[0042] ｎ５は１～４の整数である。ｎ５が大きくこの部分のアルキレン鎖が長すぎると、本発明の組成物がさらに溶媒を含有する場合、溶媒への溶解性の低下が起こる場合がある。これらの観点から一般式（Ｖ）においてM_5がSO^{3-}で

ある場合、ｎ５は３が特に好ましい。一般式（Ｖ）において２個のｎ５は同じでも異なっていてもよい。

[0043] L_{51}は炭素数３または４の直鎖または分岐のアルキレン基であり、具体的には下記構造が挙げられる（＊は結合部位を表す。）。

[0044] [化9]



[0045] L_{51}がｎ－ブチレン基（Ｌ２）であるときに本発明の効果が好適に奏される点で特に好ましい。一般式（Ｖ）において２個のL_{51}は同じでも異なっていてもよい。

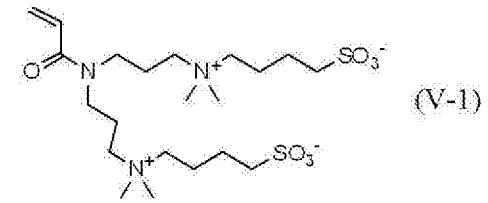
[0046] M_5はSO^{3-}またはCOO^-を表す。一般式（Ｖ）において２個のM_5は同じでも異なっていてもよい。

一般式（Ｖ）において、２個のM_5がSO^{3-}であることが好ましい態様として挙げられる。

[0047] 上記一般式（Ｖ）で表される化合物は、下記式（Ｖ－１）で表される化合物（実施例で使用された化合物７）であることが好ましい。

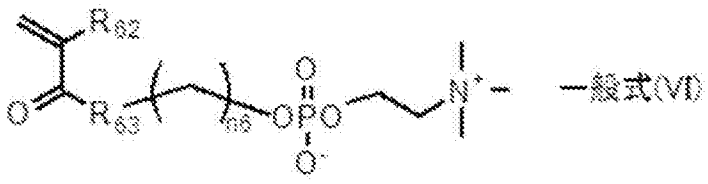
[0048] [化10]

化合物７



[0049] ＜一般式（ＶＩ）で表される化合物＞

[化11]



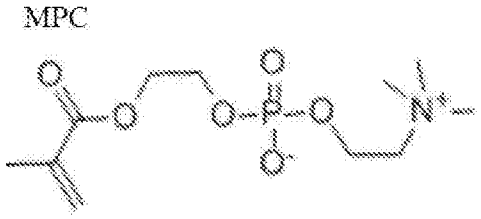
[0050] 一般式（ＶＩ）中、R_{62}は水素原子またはメチル基である。

R_{63}は－ＮＨ－または－Ｏ－を表す。R_{63}は－Ｏ－であることが好ましい。

[0051] ｎ６は１～４の整数である。ｎが大きくこの部分のアルキレン鎖が長すぎると、本発明の組成物がさらに溶媒を含有する場合、溶媒への溶解性の低下が起こる場合がある。一般式（ＶＩ）においてｎ６は２が特に好ましい。

[0052] 上記一般式（ＶＩ）で表される化合物は、下記式（ＶＩ－１）で表される化合物（実施例で使用されたＭＰＣ：２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン）であることが好ましい。

[0053] [化12]



(VI-1)

[0054] 上記のベタインモノマーは常法によって合成することができる。例えば、特開２０１２－１８７９０７号公報、特開２０１２－３１４００号公報等に開示の合成例や例示化合物を参照することができる。具体的には、例えば、所定のポリアミン化合物と（メタ）アクリル酸クロリド化合物を反応させて、アミノ基を含有する（メタ）アクリルアミド化合物を得る。そこに、所定の炭素数のスルトン化合物を反応させて、スルホベタイン構造を持つ化合物を得ることができる。具体的には、例えば、特開２０１２－３１４００号公報の段落［０１８９］～［０１９３］の記載などを参照することができる。

[0055] ベタインモノマーはそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0056] （多官能（メタ）アクリルアミド化合物とベタインモノマーとの質量比）

本発明において、多官能（メタ）アクリルアミド化合物とベタインモノマーとの質量比（多官能（メタ）アクリルアミド化合物：ベタインモノマー）は、本発明の効果がより優れる点で、１０：９０～９０：１０（１０／９０～９０／１０）であることが好ましく、１０：９０～５０：５０（１０／９

０～５０／５０）であることがより好ましい。

[0057]（多官能（メタ）アクリルアミド化合物およびベタインモノマーの含有量）

また、本発明の組成物において、上記の、多官能（メタ）アクリルアミド化合物およびベタインモノマーの含有量（多官能（メタ）アクリルアミド化合物およびベタインモノマーの合計含有量）は、組成物の固形分に対して、８０質量％以上であることが好ましく、９０～９９質量％であることがより好ましい。

[0058]（その他のモノマー）

本発明の組成物は、さらに、上述した多官能（メタ）アクリルアミド化合物、ベタインモノマー以外のモノマー（例えば、単官能モノマー）を含有してもよい。

単官能モノマーとしては、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、グリセリンモノ（メタ）アクリレートのようなヒドロキシ基含有（メタ）アクリレート；（メタ）アクリル酸、およびそれらのカルボン酸塩；ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、２－モルホリノエチル（メタ）アクリレートのような窒素原子含有（メタ）アクリレート；メトキシエチル（メタ）アクリレート、３－メトキシブチル（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、メトキシトリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレートのようなエーテル結合を有する（メタ）アクリレート；（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびそのスルホン酸塩などの、１分子中に（メタ）アクリルアミド結合を１個有するモノ（メタ）アクリルアミド化合物などが挙げられる。

[0059] 上述した多官能（メタ）アクリルアミド化合物、ベタインモノマー以外のモノマー（その他のモノマー）として、特に、ヒドロキシ基を有する単官能

（メタ）アクリル化合物またはヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリルアミド化合物を含むことが好ましい。

具体的には、ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリル化合物としては、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、グリセリンモノ（メタ）アクリレートが挙げられる。

ヒドロキシ基を有する単官能（メタ）アクリルアミド化合物としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。

その他のモノマーは、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0060] 本発明の組成物がさらにその他のモノマーを含有する場合、その他のモノマーの含有量は特に制限されないが、組成物の固形分に対して、０．１～９０質量％であることが好ましく、１～５０質量％であることがより好ましい。

また、その他のモノマーの含有量は、組成物の固形分に対して、０～２０質量％とすることができる。

[0061] （開始剤）

本発明の組成物は開始剤をさらに含有することが好ましい。開始剤としては、例えば、光重合開始剤、熱重合開始剤が挙げられる。なかでも、本発明の組成物はさらに光重合開始剤を含有することが好ましい。

光重合開始剤としては、例えば、アルキンフェノン系光重合開始剤、メトキシケトン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、ヒドロキシケトン系光重合開始剤（例えば、ＩＲＧＡＣＵＲＥ１８４；１，２－α－ヒドロキシアルキルフェノン）、アミノケトン系光重合開始剤（例えば、２－メチル－１－［４－（メチルチオ）フェニル］－２－モルホリノ－プロパン－１－オン（ＩＲＧＡＣＵＲＥ（登録商標）９０７））、オキシム系光重合開始剤、オキシフェニル酢酸エステル系光重合開始剤（ＩＲＧ

ＡＣＵＲＥ（登録商標）７５４）などが挙げられる。

その他の開始剤（例えば、熱重合開始剤）としては、例えば、アゾ系重合開始剤（例えば、Ｖ－５０）、過硫酸塩系重合開始剤、過硫酸物系重合開始剤、レドックス系重合開始剤などが挙げられる。

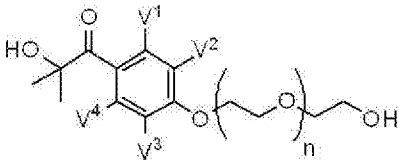
なお、開始剤は、水溶性の開始剤であってもよく、油溶性の開始剤であってもよいが、水溶性の開始剤であることが好ましい。また、開始剤は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0062] 本発明の組成物における開始剤の含有量は特に制限されないが、組成物の固形分に対して、０．５質量％以上１０質量％未満であることが好ましく、１．０～５．０質量％であることがより好ましい。

[0063] ・開始剤の好適な態様

本発明の組成物は、開始剤として下記一般式（ＶＩＩ）で表される化合物をさらに含有することが好ましい。この化合物は、いわゆる光重合開始剤として機能することができる。

[0064] [化13]



一般式（ＶＩＩ）

[0065] 一般式（ＶＩＩ）中、V^1、V^2、V^3およびV^4は、それぞれ独立に、水素原子または置換基を表す。

[0066] 置換基の種類は特に制限されないが、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、ヒドロキシ基、アルキルチオ基、メルカプト基、アシル基、アミノ基が挙げられる。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が好ましく、塩素原子、臭素原子がより好ましく、塩素原子が特に好ましい。

アルキル基に含まれる炭素数は特に制限されないが、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～３がより好ましい。アルキル基は、直鎖アルキル基であってもよいし、分岐鎖アルキル基であってもよい。また、アルキル基は、脂環

構造を有していてもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、ｓ－ブチル基、ｔ－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基、シクロヘキシル基が挙げられ、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、イソプロピル基が好ましい。

アルコキシ基に含まれる炭素数は特に制限されないが、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～３がより好ましい。アルコキシ基は、直鎖アルコキシ基であってもよいし、分岐鎖アルコキシ基であってもよい。また、アルコキシ基は、脂環構造を有していてもよい。アルコキシ基の具体例としては、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、ｎ－ブトキシ基、ｓ－ブトキシ基、ｔ－ブトキシ基、ｎ－ペンチルオキシ基、ｎ－ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基が挙げられ、メトキシ基、エトキシ基、ｎ－プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基が好ましい。

アルキルチオ基に含まれる炭素数は特に制限されないが、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～４がより好ましい。アルキルチオ基は、直鎖アルキルチオ基であってもよいし、分岐鎖アルキルチオ基であってもよい。また、アルキルチオ基は、脂環構造を有していてもよい。アルキルチオ基の具体例としては、メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、ｎ－ブチルチオ基、ｓ－ブチルチオ基、ｔ－ブチルチオ基、ｎ－ペンチルチオ基、ｎ－ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基が挙げられ、メチルチオ基、エチルチオ基、ｎ－プロピルチオ基、イソプロピルチオ基が好ましい。

アシル基に含まれる炭素数は特に制限されないが、炭素数１～６が好ましく、炭素数１～３がより好ましい。アシル基は、直鎖アシル基であってもよいし、分岐鎖アシル基であってもよい。アシル基の具体例としては、ホルミル基、アセチル基、エチルアシル基、ｎ－プロピルアシル基、イソプロピルアシル基が挙げられ、ホルミル基、アセチル基、エチルアシル基が好ましい。

アミノ基としては、１級アミノ基（－NH_2）、２級アミノ基（－ＮＨＲ）

、３級アミノ基（－ＮＲ$_2$）などが挙げられる。ここで、Ｒは炭化水素基（例えば、炭素数１～６のアルキル基）を表す。３級アミノ基における２つのＲは同一であっても異なってもよい。アミノ基の具体例としては、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基などが挙げられる。

[0067] 一般式（ＶＩＩ）中、ｎは１～５の整数を表す。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、１～３の整数が好ましく、１～２の整数がより好ましく、１がさらに好ましい。

[0068] 一般式（ＶＩＩ）で表される化合物は、単独で用いても、２種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0069] 下記表１に、一般式（ＶＩＩ）で表される化合物の具体例を示すが、一般式（ＶＩＩ）で表される化合物はこれらに限定されるものではない。

[0070] [表1]

表1	一般式(VII)				
	n	V^1	V^2	V^3	V^4
(VII)-1	1	H	H	H	H
(VII)-2	2	H	H	H	H
(VII)-3	3	H	H	H	H
(VII)-4	5	H	H	H	H
(VII)-5	1	CH_3	H	H	H
(VII)-6	1	H	CH_3	H	H
(VII)-7	1	H	OCH_3	H	H
(VII)-8	1	H	Cl	H	H
(VII)-9	1	H	Br	H	H
(VII)-10	1	H	OH	H	H
(VII)-11	1	Cl	Cl	H	H
(VII)-12	1	SCH_3	H	H	H
(VII)-13	2	Cl	H	Cl	H
(VII)-14	2	H	CH_3	H	H
(VII)-15	2	H	$N(CH_3)_2$	Cl	H
(VII)-16	2	CH_3	CH_3	H	H
(VII)-17	3	H	OH	H	H
(VII)-18	3	H	CH_3	H	H
(VII)-19	5	H	$COCH_3$	H	H
(VII)-20	5	H	CH_3	H	H

[0071] 一般式（ＶＩＩ）で表される化合物は２３℃条件下において液体であることが好ましい態様の１つとして挙げられる。

一般式（ＶＩＩ）で表される化合物は、例えば、特開２０００－１８６２４２号公報の段落００６７～００７１および０１１２～０１１５に記載された方法に準じて合成できる。

[0072] 本発明の組成物における一般式（ＶＩＩ）で表される化合物の含有量は特に制限されないが、組成物の固形分に対して、０．５質量％以上１０質量％未満であることが好ましく、１．０～５．０質量％であることがより好ましい。

[0073] （溶媒）

本発明の組成物はさらに溶媒を含有することが好ましい態様の１つとして挙げられる。

上記溶媒としては、例えば、水；有機溶媒（例えば、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル等のエステル類；トルエン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類；メタノール、ブタノール等のアルコール類等）が挙げられる。

溶媒はそれぞれ単独でまたは２種以上を組み合わせて使用することができる。

[0074] 本発明の組成物がさらに溶媒を含有する場合、組成物の固形分の含有量は、塗布性に優れるという観点から、組成物全量に対して、０．１～９９質量％であることが好ましく、１～９０質量％であることがより好ましい。

溶媒の含有量は、組成物全量から上記固形分の含有量を除いた残量とすることができる。

[0075] （その他の成分）

本発明の組成物は上述した各成分以外の成分を含有していてもよい。そのような成分としては、例えば、バインダ樹脂、多官能アミン、多官能チオール、界面活性剤、可塑剤、表面潤滑剤、レベリング剤、軟化剤、酸化防止剤、老化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機または有機の充填剤、金属粉

などが挙げられる。

バインダ樹脂としては特に制限されないが、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、ビニル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリジエン系樹脂、エポキシ系樹脂、シリコーン系樹脂、セルロース系重合体およびキトサン系重合体等が挙げられる。

[0076] （硬化性組成物の調製方法）

本発明の組成物の調製方法は特に制限されず、公知の方法を採用できる。例えば、上記各成分を混合した後、公知の手段により攪拌することによって調製することができる。

[0077] ［コーティング］

本発明のコーティングは、上述した本発明の組成物を光または熱で硬化させることによって得られる、コーティングである。

本発明において、コーティングとはコーティング膜を意味する。

本発明のコーティングは、本発明の組成物を硬化させることによって、親水性を有するハードコートとなることができる。本発明のコーティングは親水性を有することによって防曇性を発現することができる。

本発明のコーティングの厚みは特に制限されないが、０．１～３００μｍであることが好ましく、１～１００μｍであることがより好ましい。

[0078] （コーティングの製造方法）

本発明のコーティングを製造する方法は特に制限されないが、例えば、上述した本発明の組成物を基材上に塗布し、その後、熱によって、または、光（例えば、紫外線、可視光線、Ｘ線など）照射することで本発明の組成物を硬化させる方法が挙げられる。

[0079] 基材としては、特に限定されず、例えば、各種のプラスチック基材、ガラス基材を使用することができる。

上記プラスチック基材としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレン、

ポリプロピレン、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン－酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ナイロン、アクリル樹脂、ポリアミド、シクロオレフィン、ナイロン、ポリエーテルサルファン等を用いて得られる樹脂フィルム基材を使用することができる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等からなるフィルムを使用することが、機械的強度をより向上するうえで好ましい。

基材は、コーティングとの密着性を向上させることを目的として、基材の表面にプライマー層を有するものであってもよい。

また、基材は、コーティングとの密着性をより向上させることを目的として、サンドブラスト法や溶剤処理法などによる表面の凹凸化処理、コロナ放電処理、クロム酸処理、火炎処理、熱風処理、オゾン処理、紫外線照射処理、表面の酸化処理などの表面処理が施されたものであってもよい。

[0080] 本発明の組成物を塗布する方法としては、例えば、ロールコート、キスロールコート、グラビアコート、リバースコート、ロールブラッシュ、スプレーコート、ディップロールコート、バーコート、ナイフコート、エアーナイフコート、カーテンコート、リップコート、ダイコーターなどによる押出しコート法などの方法が挙げられる。

[0081] 本発明の組成物を加熱する方法は特に制限されず、例えば、送風乾燥機、オーブン、赤外線乾燥機、加熱ドラムなどを用いることができる。

加熱の温度は特に制限されないが、３０～１５０℃であることが好ましく、４０～１２０℃であることがより好ましい。

加熱の時間は特に制限されないが、塗布装置中での乾燥は、例えば、１～２０分とすることができる。塗布装置後の、例えば巻き取り形態での加熱の温度は、室温以上５０℃以下であることが好ましい。

[0082] 本発明の組成物に光を照射する方法としては、例えば、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、深紫外光（Ｄｅｅｐ－ＵＶ光）、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯などによる方法が挙げられる。光照射のエネルギーは特に制限されないが、０．１～１０Ｊ／ｃｍ^{2}であることが好ましい。

[0083] （用途）

本発明のコーティングは、例えば、

自己修復塗料、木工塗料、抗菌性塗料のような塗料；

歯科用接着剤、医療用接着剤、記録材料用接着剤のような接着剤；

インクジェット用インク、印刷用インキ、オーバープリントワニスのようなインク；

光ファイバーのコーティング剤、バッファーコート剤、グレージング、ヘッドライトのコーティング、建材コーティング、化粧品容器用のハードコート剤、電子機器用コート剤、銀系透明導電性フィルムオーバーコート剤、電子機器用封止材、キッチン用品のコーティング剤、ハイブリットハードコート剤、抗汚性コーティング、高耐候性コーティング用材料のようなコーティング；

イオン交換膜、逆浸透膜、プロトン伝導性膜のような機能性膜；

遮熱フィルム、ハードコートフィルム、拡散フィルム、離型フィルム、太陽電池バックシート、電磁波シールド、ガスバリアフィルム、食品や医薬品の包装フィルムのようなフィルム；

光学レンズのような光学材料；

画像形成材料のような印刷版材料；

ドライフィルムレジスト、レジスト下層膜、ナノインプリント用材料、カラーレジスト材料のような半導体材料；

記録媒体用ハードコート剤のような記録材料；

製紙用添加剤、記録紙コート剤のような紙類添加剤；

製剤、人工骨、コンタクトレンズのような医療用材料；

３次元造形用組成物のようなプラスチック；

電解湿ゲル、吸水ゲル、イオン性ゲル、医療用ゲルのような機能性ゲル；

化粧品用ゲルのような化粧品材料等が挙げられる。

[0084] ［積層体］

本発明の積層体は、基材と基材の上に配置された本発明のコーティングとを有する積層体である。

なお、本発明において、コーティングが基材の上に配置されるとは、コーティングが基材の表面上にあることをいう。基材が例えば、フィルム、シートまたは板状である場合、基材が有する面の少なくとも片側にコーティングが配置されていればよく、両面にコーティングが配置されてもよい。

また、コーティングは基材と隣接してもよく、コーティングと基材との間に第３の層を有してもよい。第３の層は特に制限されない。例えば、プライマー層が挙げられる。

[0085] 本発明の積層体に使用される基材は、本発明のコーティングにおいて述べられた上記の基材と同様である。

本発明の積層体が有するコーティングは本発明のコーティングであれば特に制限されない。

本発明の積層体は、上述した本発明のコーティングの製造方法に従って製造することができる。

本発明の積層体の用途は、上述した本発明のコーティングの用途と同様である。

[0086] 本発明の積層体を添付の図面を用いて以下に説明する。本発明は添付の図面に制限されない。

図１は、本発明の積層体の一例を模式的に表した断面図である。

図１において、積層体１０は、基材１２と基材１２の上に配置されたコーティング１４とを有する。コーティング１４は本発明のコーティングである。

実施例

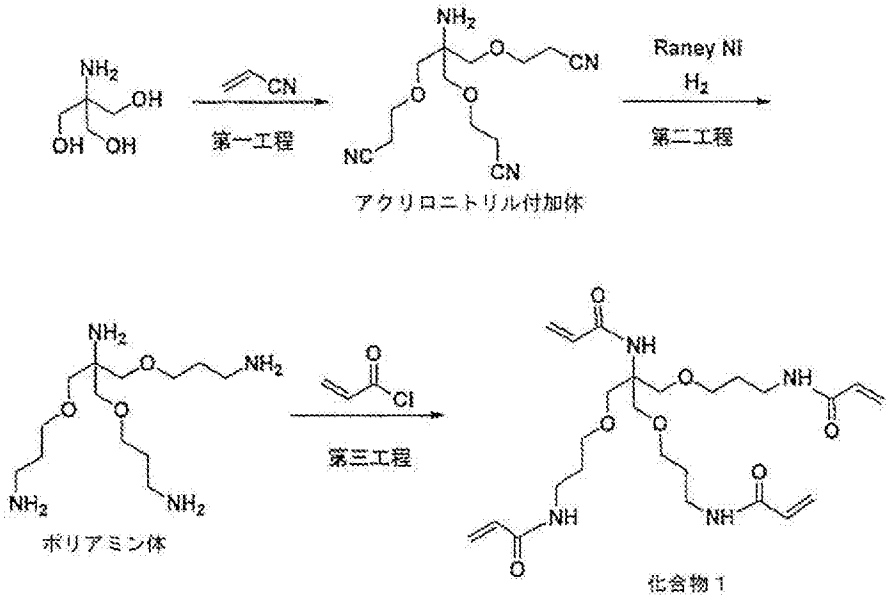
[0087] 以下、実施例により、本発明についてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0088] ＜多官能（メタ）アクリルアミド化合物の調製＞

[0089] （化合物１の合成）

下記スキームに従って化合物１を合成した。

[化14]



[0090] （第一工程）

スターラーバーを備えた１Ｌ容の三口フラスコに、トリス（ヒドロキシメチル）アミノメタン（東京化成工業社製）１２１ｇ（１当量）、５０％水酸化カリウム水溶液８４ｍｌ、トルエン４２３ｍｌを加えて撹絆し、水浴下、反応系中を２０～２５℃で維持しながら、アクリロニトリル３９７．５ｇ（７．５当量）を２時間かけて滴下した。滴下後、１．５時間攪拌した後、トルエン５４０ｍｌを反応系中に追加し、その反応混合物を分液漏斗へ移し水相を除いた。残った有機相を硫酸マグネシウムで乾燥後、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去することによりアクリロニトリル付加体を得た。得られた物質の^{1}Ｈ－ＮＭＲ（プロトン－核磁気共鳴分光法の略称。以下同様。）、ＭＳ（質量分析法:Mass Spectrometryの略称。以下同様。）による分析結果は既知物と良い一致を示したため、さらに精製することなく次の還元反応に

用いた。

[0091]（第二工程）

１Ｌ容オートクレープに、先に得られたアクリロニトリル付加体を２４ｇ、ニッケル触媒４８ｇ（ラネーニッケル２４００、W. R. Grace&Co, 社製）、２５％アンモニア水：メタノール＝１：１溶液６００ｍｌを入れ懸濁させ密閉した。そこへ１０ＭＰａの水素を導入し、反応温度２５℃下で１６時間反応させた。

原料の消失を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて確認し、反応混合物をセライト濾過し、セライトをメタノールで数回洗浄した。濾液を減圧下溶媒留去することによりポリアミン体を得た。得られた物質はさらに精製することなく次の反応に用いた。

[0092]（第三工程）

撹絆機を備えた２Ｌ容の三口フラスコに、先に得られたポリアミン体３０ｇ、ＮａＨＣＯ$_3$１２０ｇ（１４当量）、ジクロロメタン１Ｌ、水５０ｍｌを加えて、氷浴下、アクリル酸クロリド９２．８ｇ（１０当量）を３時間かけて滴下し、その後、室温で３時間攪拌した。原料の消失を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて確認した後、反応混合物を減圧下溶媒留去し、硫酸マグネシウムで反応混合物を乾燥させ、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／メタノール＝４／１）にて精製することで、常温で白色の固体（収率４０％）を得た。上記３工程の収率は４０％であった。

[0093] 得られた白色の固体を、下記の測定条件にて、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより同定した。

^{1}Ｈ－ＮＭＲ　溶媒：重クロロホルム、内部標準：テトラメチルシラン（ＴＭＳ）

[0094] ^{1}Ｈ－ＮＭＲのデータから、３．７５ｐｐｍ付近のシングレットピーク（母骨格由来のピーク）の積分比が６であるのに対して、５．６ｐｐｍ付近のアクリル由来の１水素のピークの積分比が４であることから、当該化合物が４

つのアクリルアミド基を有することがわかった。これらの結果より、上記の白色の固体の化合物が、上記スキームにおいて化合物１で示される構造を有することを確認した。

[0095] （化合物２の合成）

攪拌機を備えた２Ｌ容の三口フラスコに原料アミンとしてジエチレントリアミン（東京化成工業社製）３０ｇ、$NaHCO_3$２２０．１ｇ、ジクロロメタン１Ｌ、水２００ｍｌを加えて、氷浴下とし、そこへアクリル酸クロリド１５７．５ｇを３時間かけて滴下し、その後、室温で１時間攪拌した。原料の消失を^1H－ＮＭＲにて確認した後、分液処理にて水相を除去し、残る有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムをセライトにて濾過後、減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／メタノール＝４／１）にて精製することで、常温で白色の固体（収率５４％）を得た。得られた化合物を化合物２として使用した。

なお、実施例で使用された化合物の構造または化合物名を下記表２の後に記載する。

[0096] （化合物３の合成）

攪拌機を備えた２Ｌ容の三口フラスコに原料アミンとしてジエチレングリコールビス（３－アミノプロピル）エーテル（東京化成工業社製）３０ｇ、$NaHCO_3$６８．６ｇ、ジクロロメタン１Ｌ、水２００ｍ１を加えて、氷浴下とし、そこへアクリル酸クロリド４９．２ｇを３時間かけて滴下し、その後、室温で１時間攪拌した。原料の消失を^1H－ＮＭＲにて確認した後、分液処理にて水相を除去し、残る有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムをセライトにて濾過後、減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／メタノール＝４／１）にて精製することで、常温で白色の固体（収率４４％）を得た。得られた化合物を化合物３として使用した。

[0097] （化合物４の合成）

攪拌機を備えた２Ｌ容の三口フラスコに原料アミンとしてトリエチレンテ

トラミン（Aldrich社製）３０ｇ、ＮａＨＣＯ$_3$２０６．６ｇ、ジクロロメタン１Ｌ、水２００ｍｌを加えて、氷浴下とし、そこへアクリル酸クロリド１４８．４ｇを３時間かけて滴下し、その後、室温で１時間攪拌した。原料の消失を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて確認した後、分液処理にて水相を除去し、残る有機相を硫酸マグネシウムで乾燥させ、硫酸マグネシウムをセライトにて濾過後、減圧下溶媒留去した。最後に、カラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／メタノール＝４／１）にて精製することで、常温で白色の固体（収率４４％）を得た。得られた化合物を化合物４として使用した。

[0098] （化合物５の合成）

攪拌機を備えた２Ｌ容の三口フラスコに先にビス（３－アミノプロピル）アミン（東京化成工業製）３０ｇ、ＮａＨＣＯ$_3$３０１ｇ（ビス（３－アミノプロピル）アミンが有する－ＮＨ$_2$基に対して１４当量）、ジクロロメタン１Ｌ、水５０ｍｌを入れ、三口フラスコを氷浴下に置いた。次に、上記三口フラスコ内にアクリル酸クロリド２３２ｇ（上記－ＮＨ$_2$基に対して１０当量、和光純薬工業製）を３時間かけて滴下し、その後、室温で３時間攪拌した。原料の消失を^{1}Ｈ－ＮＭＲにて確認した後、反応混合物を減圧下溶媒留去し、硫酸マグネシウムで反応混合物を乾燥させ、セライトろ過を行い、減圧下溶媒留去した。最後に、シリカカラムクロマトグラフィー（展開溶媒として酢酸エチルとメタノールの体積比９：１の混合溶媒を使用した。）にて精製することで、化合物５（収率４３％）を得た。化合物５は水溶性であった。化合物５の融点は－２７℃であった。

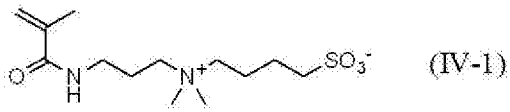
[0099] ＜ベタインモノマーの調製＞

[0100] （化合物６の合成例）

攪拌羽根および冷却管を備えた１Ｌ三口フラスコにジメチルアミノプロピルメタクリルアミド（和光純薬製、１１９．１８ｇ）、アセトニトリル（和光純薬製、３５０ｇ）、ｐ－メトキシフェノール（和光純薬製、０．０６０ｇ）を入れ、攪拌しながら１，４－ブタンスルトン（和光純薬製）９５．３２ｇを３０分かけて滴下した。滴下終了後、８０℃で５時間加熱した。反応

終了後、二層分離した反応液を室温で１０時間静置することで下層より白色固体を析出させた。白色固体を窒素雰囲気下、吸引ろ過で回収し、アセトン８００ｍｌ中で攪拌洗浄した。洗浄後、再度吸引ろ過、乾燥させることで化合物６（１９２．１５ｇ）を得た。化合物６は下記式（ＩＶ－１）で表される化合物である。

[化15]



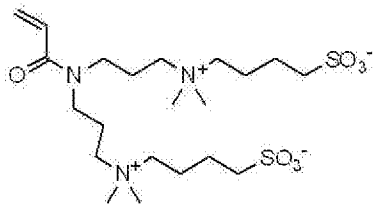
[0101]（化合物７の合成例）

攪拌機、温度計を備えた３００ｍｌ三口フラスコに３，３’－イミノビス（Ｎ，Ｎ－ジメチルプロピルアミン）２５．１０ｇ、炭酸カリウム３１．０２ｇ、酢酸エチル１００ｇおよび水５０ｇを秤取し、氷浴中でアクリル酸クロリド１１．７６ｇを３０分かけて滴下した。０℃でさらに３０分攪拌し、生成する白色沈殿をろ別した。有機相を無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧留去した。得られた黄色の粗生成物をアルミナカラムクロマトグラフィー（酢酸エチル／メタノール展開）で精製して、Ｎ，Ｎ－ビス（３－（ジメチルアミノ）プロピル）アクリルアミド７．７３ｇを得た。

攪拌機、温度計および還流管を備えた２００ｍｌ三口フラスコに、上記で得られたＮ，Ｎ－ビス（３－（ジメチルアミノ）プロピル）アクリルアミド７．７３ｇ、ｐ－メトキシフェノール３．０ｍｇ、アセトニトリル４０ｇを秤取した。室温で１，４－ブタンスルトン８．７７ｇを滴下し、８０℃に昇温して４時間反応させた。放冷後、デカンテーションにより上澄みを除去し、精製した白色沈殿をメタノール２０ｍｌ／酢酸エチル８００ｍｌでリスラリーした後、沈殿物を窒素雰囲気下での吸引ろ過により回収した。４０℃の減圧オーブンにて乾燥し、白色固体の化合物７（１５．３０ｇ）を得た。上記白色固体の化合物の^{1}Ｈ－ＮＭＲ測定結果を下に示す。化合物７は下記式（Ｖ－１）で表される化合物である。

[0102]

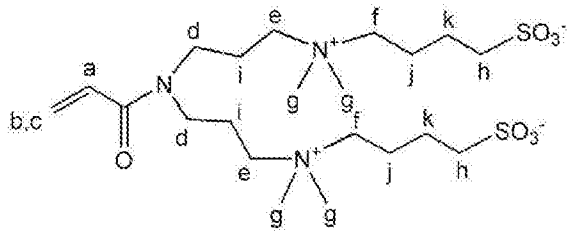
[化16]



(V-1)

[0103] ^{1}Ｈ－ＮＭＲ（400MHz、D_2O）：δ＝6.62ｐｐｍ（ａ：１Ｈ、ｔ）、6.16ｐｐｍ、5.79ｐｐｍ（ｂ、ｃ：２Ｈ、２ｄ）、3.40-3.15ｐｐｍ（ｄ＋ｅ＋ｆ：１２Ｈ、ｍ）、2.96ｐｐｍ（ｇ：１２Ｈ、ｓ）、2.84ｐｐｍ（ｈ：４Ｈ、ｔ）、1.96-1.69ｐｐｍ（ｉ＋ｊ＋ｋ：１２Ｈ、ｍ）

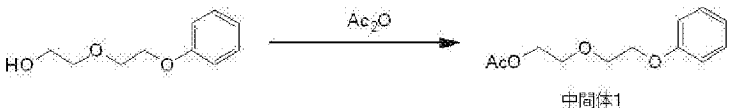
[0104] [化17]



[0105] ＜化合物８の調製＞

（中間体１の合成）

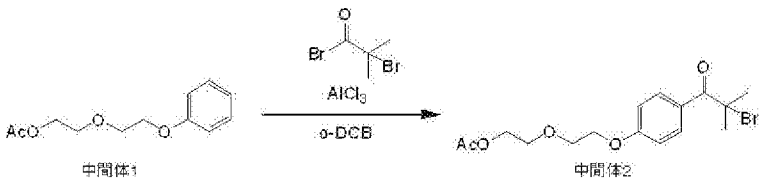
[化18]



[0106] ９０℃に加熱した１７０．０ｇのフェニルジグリコール（ＰｈＤＧ、日本乳化剤製）（０．９３ｍｏｌ）に、無水酢酸９７．２ｇ（０．９５ｍｏｌ）を滴下し、１２０℃で６時間加熱攪拌した。その後、減圧により濃縮し中間体１を２０４．４ｇ得た（収率９８％）。

[0107] （中間体２の合成）

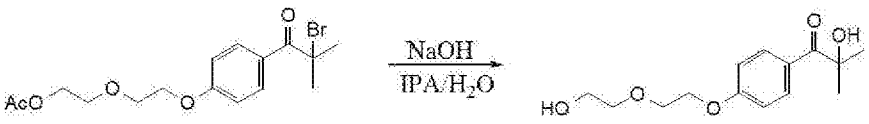
[化19]



[0108] ２７０ｍＬのｏ－ジクロロベンゼン（ＤＣＢ）（２．３９ｍｏｌ）に１２０．０ｇの塩化アルミニウム（ＩＩＩ）（０．９０ｍｏｌ）を加えて０℃まで冷却した。これに、４４．２６ｍＬの２－ブロモイソ酪酸ブロミド（０．３６ｍｏｌ）を滴下し、１５分撹拌した。その後、反応液の温度を０℃に保ちながら、６７．２８ｇの中間体１（０．３０ｍｏｌ）を３０分間かけて滴下した。滴下後の反応液を室温（２２℃）に戻し、２時間撹拌した。その後、５℃に冷却した水３００ｍＬに反応液を数回に分けて添加した。有機相を水３００ｍｌで２回洗浄した後、さらに重曹水１３５ｍＬ、飽和食塩水１３５ｍＬで洗浄し、有機相に水３００ｍＬを添加し、減圧により共沸濃縮することで中間体２を１１０．８ｇ得た（収率９５％）。

[0109] （化合物８の合成）

[化20]



中間体２ 化合物８

[0110] １００．０ｇの中間体２（０．２７ｍｏｌ）をイソプロパノール２００ｍＬに溶解させ、２１４ｇの２５質量％水酸化ナトリウム水溶液を滴下し、２時間撹拌した。その後、撹拌を停止し、有機相を飽和食塩水で２回洗浄した後、塩酸で中和した。有機相を減圧により濃縮した後、メチルエチルケトン７２ｍＬを添加し、析出した塩をろ過した。ろ液を減圧濃縮した後、水７２ｍＬを添加し、減圧による共沸濃縮を行うことで、化合物８を５６．８ｇ得た（収率８７％）。化合物８は２３℃条件下において液体であった。

[0111] ＜比較化合物１：ジトリメチロールプロパンテトラアクリルアミドの合成＞

８００ｍｌの脱水ＴＨＦ（テトラヒドロフラン）に、２５０ｇ（１ｍｏｌ）のジトリメチロールプロパン、４４４ｇ（４．４ｍｏｌ）のＮ－メチロールアクリルアミド、０．３ｇ（０．００２ｍｏｌ）のハイドロキノンモノメチルエーテルを四口セパラブルフラスコに入れて撹拌し溶解した。そのセパラブルフラスコをオイルバス中に設置した後、オイルバスの温度を５０℃に

設定した。次いで、セパラブルフラスコ中に、０．３ｇ（０．００１６ｍｏｌ）のｐ－トルエンスルホン酸を添加し、窒素気流下１時間攪拌した後、１０％に希釈したアンモニア水で中和して反応を終了した。次いで、エバポレーションおよび真空乾燥により溶媒を除去し、これにより得られたペースト状の反応生成物を再結晶して、白い粉末の結晶物であるジトリメチロールプロパンテトラアクリルアミド（比較化合物１）を合成した。

[0112] ＜硬化性組成物の調製＞

下記表２に示される成分を、同表に示される割合（質量部）で用いて、これらにメタノール４００質量部を加えて混合することで硬化性組成物を調製した。

[0113] ＜コーティングの作製＞

得られた硬化性組成物を、易接着ポリエチレンテレフタレートフイルム（東洋紡社製：コスモシャインＡ４１００）上にバーコーターを使って塗布し、０．５Ｊ／ｃｍ^{2}で紫外線（ＵＶ）露光を行い、上記フイルム上に初期コーティング（１０μｍ）を得た。

[0114] ＜評価＞

上記のとおり得られた、組成物または初期コーティングを用いて以下の評価を行った。結果を表２に示す。

（組成物の外観）

上記のとおり得られた各硬化性組成物の外観を２５℃の条件下で目視で確認した。

組成物が透明であった場合を「クリア」と表示した。

組成物が白濁した場合を「白濁」と表示した。

[0115] （防曇性の発現・呼気）

大気中、温度：２５℃、相対湿度：５０％の条件下において、得られた初期コーティングに対して呼気を３秒間吹きかけ、コーティングの表面を目視で観察し、以下の評価基準に基づいて防曇性を評価した。ＡまたはＢであることが好ましい。

Ａ：曇りがなかった

Ｂ：曇りがわずかに見られた

Ｃ：コーティングの全面が曇った

[0116]（防曇性の発現・熱水）

大気中、温度：２５℃、相対湿度：５０％の条件下において、初期コーティングを蒸気に接触させるように、得られた初期コーティングを８０℃の熱水を入れたビーカーの上に１０秒間置き、その後、コーティングの表面を目視で観察し、以下の評価基準に基づいて防曇性を評価した。水面と初期コーティングとの間は５ｃｍであった。ＡまたはＢであることが好ましい。

Ａ：曇りがなかった

Ｂ：曇りがわずかに見られた

Ｃ：コーティングの全面が曇った

[0117]（防曇の耐久性・摩擦試験後熱水）

２５℃の純水に上記のとおり得られた初期コーティングをコーティング面が上になるように浸漬させ、水中で５００ｇの荷重をかけながら、メガネ用クロスを初期コーティングの上で５０往復させる摩擦試験を行った。上記摩擦試験の後に得られた摩擦試験後のコーティングを水中から取り出し、上記の（防曇性の発現・熱水）と同様の防曇性の発現の評価を行い、以下の評価基準に基づいて防曇性を評価した。ＡまたはＢであることが好ましい。

Ａ：曇りがなかった

Ｂ：曇りがわずかに見られた

Ｃ：コーティングの全面が曇った

[0118]（防曇の耐久性・鉛筆硬度）

上記のとおり得られた摩擦試験後のコーティングの鉛筆硬度を、ＪＩＳＫ５４０１に示された試験方法に基づき測定した。得られた結果を以下の基準で評価した。ＡまたはＢであることが好ましい。表２に鉛筆硬度のＡ～Ｃの評価結果と硬度結果（３Ｈ～Ｂ）を合わせて表示した。

Ａ：鉛筆硬度がＨ以上であった

Ｂ：鉛筆硬度がＨＢ～Ｆであった

Ｃ：鉛筆硬度がＢ以下であった

[0119] [表2]

表2	多官能(メタ)アクリルアミド化合物						ベタインモノマー					多官能アクリレート	単官能モノマー	開始剤		組成物の外観	防曇性の発現		防曇の耐久性		総合評価
	化合物1	化合物2	化合物3	化合物4	化合物5	比較化合物1	化合物6	化合物7	GLBT	MPC	比較化合物2	DPHA	HEMA	化合物8	V-50		呼気	熱水	摩擦試験後熱水	鉛筆硬度	
実施例1	30						67							3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例2		30					67							3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例3			30				67							3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例4				30			67							3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例5					30		67							3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例6	30							67						3		クリア	A	A	A	A(3H)	A
実施例7	85						12							3		クリア	A	A	A	A(3H)	A
実施例8	12						86							3		クリア	A	A	A	B(H)	A
実施例9	30						47						20	3		クリア	A	A	A	A(2H)	A
実施例10	7						90							3		クリア	A	A	B	B(HB)	B
実施例11	90						7							3		クリア	B	B	B	A(3H)	B
実施例12	30								67					3		クリア	B	B	B	A(2H)	B
実施例13	30									67				3		クリア	B	B	B	A(2H)	B
実施例14	30						67								3	クリア	A	A	A	A(2H)	A
比較例1												30	67	3		クリア	C	C	C	A(3H)	C
比較例2	30												67	3		クリア	C	C	C	A(2H)	C
比較例3							67					30		3		白濁	C	C	C	C(B)	C
比較例4	30										67			3		クリア	C	C	C	A(2H)	C
比較例5						30	67							3		白濁	C	C	C	C(B)	C
比較例6						30				67				3		白濁	C	C	C	C(B)	C

[0120] 表２中の各成分の詳細は以下のとおりである。

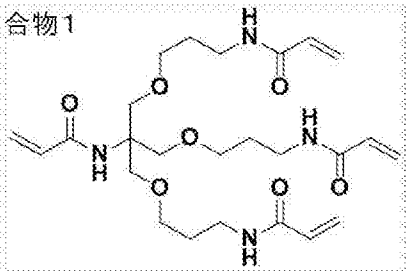
[0121] （多官能（メタ）アクリルアミド化合物）

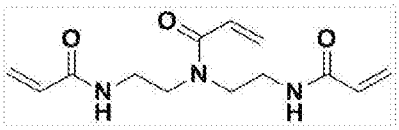
上記のとおり製造され下記式で表される化合物１～５が多官能（メタ）アクリルアミド化合物として使用された。

[0122]

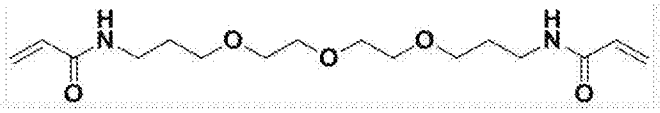
[化21]

化合物1

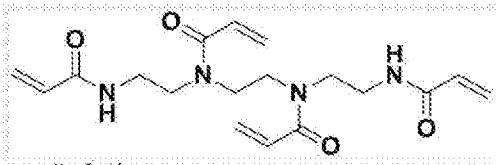




化合物2

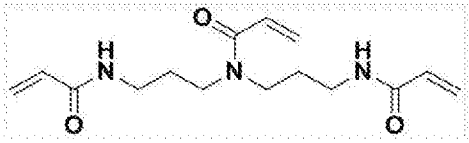


化合物3



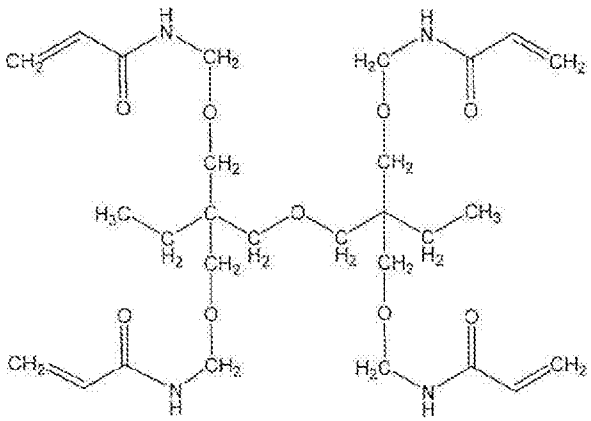
化合物4

化合物5



[0123] ・比較化合物１：上記のとおり合成され下記式で表されるジトリメチロールプロパンテトラアクリルアミド

[化22]

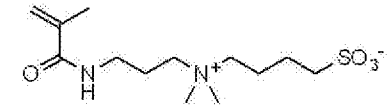


[0124] （ベタインモノマー）

ベタインモノマーとして下記化合物が使用された。化合物６、７は上記のとおり調製された化合物である。

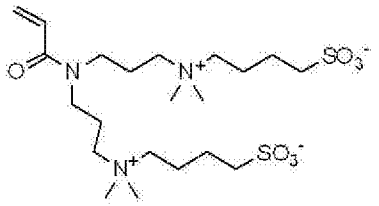
[化23]

化合物６



(IV-1)

化合物７

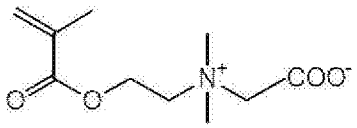


(V-1)

[0125] ・ＧＬＢＴ：Ｎ－メタアクリロイルオキシエチル－Ｎ，Ｎ－ジメチルアンモニウムメチル－α－カルボキシベタイン（大阪有機化学製）。下記式（ＩＶ－２）で表される。

[化24]

GLBT

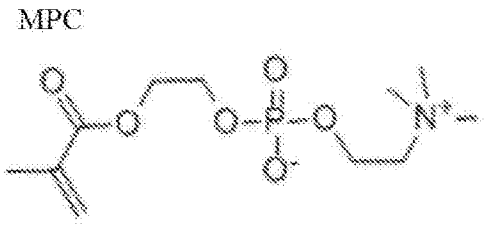


(IV-2)

[0126] ・ＭＰＣ：２－メタクリロイルオキシエチルホスホリルコリン（日油製）。下記式（ＶＩ－１）で表される。

[化25]

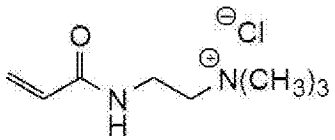
MPC



(VI-1)

[0127] ・比較化合物２：下記式で表される２－（アクリロイルアミノ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルエタンアンモニウムクロリド（興人製）

[化26]



[0128] （多官能アクリレート）

・ＤＰＨＡ：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（和光純薬製）

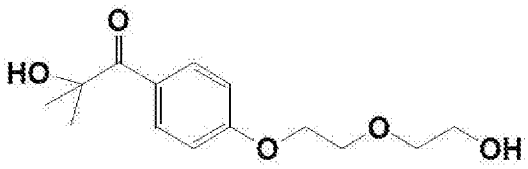
[0129] （単官能モノマー）

・ＨＥＭＡ：２－ヒドロキシエチルメタクリレート（和光純薬製）

[0130] （開始剤）

[0131] ・化合物８：上述のとおり調製された、下記式で表される化合物

[化27]



[0132] ・Ｖ－５０：Ｖ－５０（水溶性アゾ系熱開始剤）（和光純薬製）

[0133] 表２から分かるように、特定の多官能（メタ）アクリルアミド化合物および特定のベタインモノマーを使用せず代わりに多官能アクリレートおよび単官能モノマーを含有する比較例１から得られたコーティングは曇りが発生し、防曇の耐久性がなかった。

特定の多官能（メタ）アクリルアミド化合物または特定のベタインモノマーを使用しなかった比較例２～３から得られたコーティングはいずれも曇りが発生し、防曇の耐久性がなかった。また比較例３は硬度が低かった。

特定のベタインモノマーを使用せず代わりに塩（カチオンとアニオンが隣接する）を有するモノマーを含有する比較例４から得られたコーティングはいずれも曇りが発生し、防曇の耐久性がなかった。

特定の多官能（メタ）アクリルアミド化合物を使用せず代わりに異なる構造を有する多官能（メタ）アクリルアミド化合物を含有する比較例５、６から得られたコーティングはいずれも曇りが発生し、防曇の耐久性がなく、硬度が低かった。

[0134] これに対して、特定の多官能（メタ）アクリルアミド化合物を使用した実施例１～１４から得られたコーティングはいずれも所望の効果を示した。

実施例７、１１との対比では、多官能（メタ）アクリルアミド化合物：ベタインモノマーの質量比において、多官能（メタ）アクリルアミド化合物の質量比が９０以下である場合、防曇性の発現、防曇の耐久性により優れた。

また、実施例１０、８、１、７との対比では、多官能（メタ）アクリルアミド化合物：ベタインモノマーの質量比において、多官能（メタ）アクリルアミド化合物の比率が高くなるほど、鉛筆硬度が高くなり防曇の耐久性により優れた。

実施例１と実施例７、１１との対比では、多官能（メタ）アクリルアミド化合物：ベタインモノマーの質量比において、多官能（メタ）アクリルアミド化合物の比率が高くなるほど、得られるコーティングの硬度が高くなった。

[0135] 実施例１と実施例１２、１３との対比では、ベタインモノマーとして一般式（ＩＶ）で表されるスルホベタインモノマーを含有する場合（実施例１）が、一般式（ＩＶ）で表されるカルボキシベタインモノマー（実施例１２）または一般式（ＶＩ）で表される化合物（実施例１３）を含有する場合よりも、防曇性の発現、防曇の耐久性により優れた。

また、スルホベタインモノマーを使用する実施例１、６との対比では、一般式（Ｖ）で表される化合物を含有する場合（実施例６）が、一般式（ＩＶ）で表される化合物を含有する場合（実施例１）よりも、コーティングの硬度がより高く、得られるコーティングの硬度が最も高くなった。

符号の説明

[0136] １０ 積層体

１２ 基材

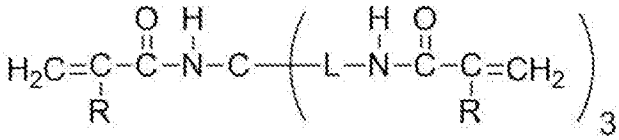
１４ コーティング

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（Ｉ）で表される化合物および下記一般式（ＩＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の多官能（メタ）アクリルアミド化合物と、

下記一般式（ＩＶ）～（ＶＩ）で表される化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種のベタインモノマーとを含む、硬化性組成物。

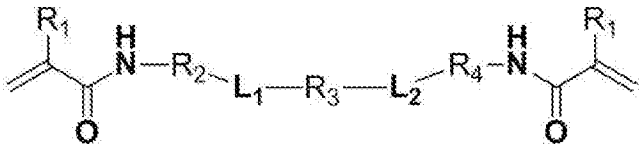
[化1]



一般式(I)

一般式（Ｉ）中、Ｒは、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、Ｌは、それぞれ独立に、－Ｏ－、炭素数２～４のアルキレン基、またはこれらを組み合わせた２価の連結基を表す。

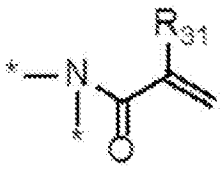
[化2]



一般式(II)

一般式（ＩＩ）中、R_1は、それぞれ独立に、水素原子またはメチル基を表し、R_2、R_4は、それぞれ独立に、－Ｏ－、炭素数１～４のアルキレン基、またはこれらを組み合わせた２価の連結基を表し、R_3は、－Ｏ－、炭素数１～４のアルキレン基、下記一般式（ＩＩＩ）で表される基、または、これらを組み合わせた２価の連結基を表し、L_1、L_2は、それぞれ独立に、単結合または下記一般式（ＩＩＩ）で表される基を表す。

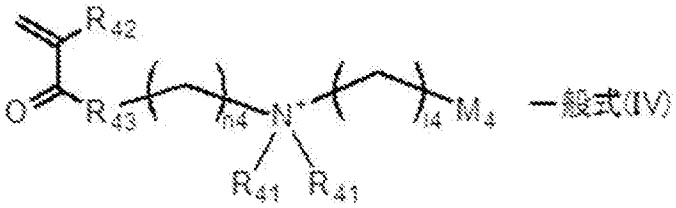
[化3]



一般式(III)

一般式（ＩＩＩ）中、R_{31}は、水素原子またはメチル基を表し、＊は結合箇所を示す。

[化4]



一般式（ＩＶ）中、R_{41}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基またはｉ－プロピル基を表し、複数のR_{41}はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

R_{42}は水素原子またはメチル基を表す。

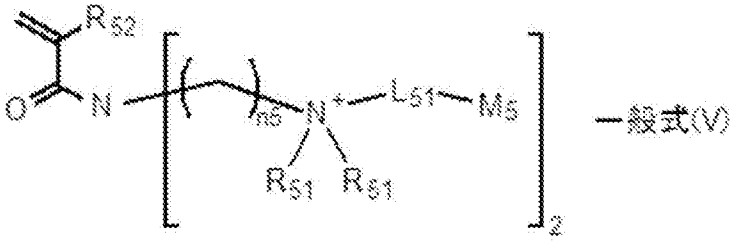
R_{43}は－ＮＨ－または－Ｏ－を表す。

ｎ４は１～４の整数を表す。

Ｉ４は１～４の整数を表す。

M_4はSO^{3-}またはCOO^-を表す。

[化5]



一般式（Ｖ）中、R_{51}は、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基またはｉ－プロピル基を表し、複数のR_{51}はそれぞれ同じでも異なっていてもよい。

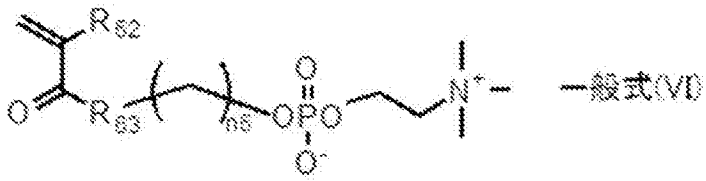
R_{52}は水素原子またはメチル基を表す。

ｎ５は１～４の整数を表し、２個のｎ５は同じでも異なっていてもよい。

L_{51}は炭素数３または４の直鎖または分岐のアルキレン基を表し、２個のL_{51}は同じでも異なっていてもよい。

M_5はSO^{3-}またはCOO^-を表し、２個のM_5は同じでも異なっていてもよい。

[化6]



一般式（ＶＩ）中、R_{62}は水素原子またはメチル基を表す。

R_{63}は－ＮＨ－または－Ｏ－を表す。

ｎ６は１～４の整数を表す。

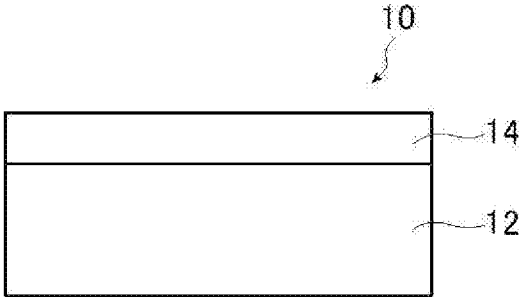
[請求項2] 前記多官能（メタ）アクリルアミド化合物と前記ベタインモノマーとの質量比が、１０：９０～９０：１０である、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記多官能（メタ）アクリルアミド化合物の含有量が、組成物の固形分に対して、１０質量％以上９０質量％未満である、請求項１または２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか１項に記載の硬化性組成物を光または熱で硬化させることによって得られる、コーティング。

[請求項5] 基材と前記基材の上に配置された請求項４に記載のコーティングとを有する積層体。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F220/60(2006.01)i, *C08F220/34*(2006.01)i, *C08F230/02*(2006.01)i, *C09D4/00*(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)
C08F6/00-246/00, C09D4/00

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 1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2016 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAplus/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 2000-192020 A (NOF Corp.), 11 July 2000 (11.07.2000), claims (Family: none)	1-5
A	JP 2013-237737 A (National University Corporation Hokkaido University/Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), claims & US 2015/0133566 A1 claims & WO 2013/172292 A1	1-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
13 September 2016 (13.09.16)	27 September 2016 (27.09.16)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/070043

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 2012-177040 A (Osaka Organic Chemical Ind. Co., Ltd./Kyoto University), 13 September 2012 (13.09.2012), claims (Family: none)	1-5
A	WO 2014/050551 A1 (Fujifilm Corp.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims & JP 5940673 B & US 2015/0159032 A1 claims & EP 2902417 A1 & CN 104583243 A	1-5
P,X	WO 2016/067795 A1 (Fujifilm Corp.), 06 May 2016 (06.05.2016), claims; example 6 (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０７００４３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F220/60(2006.01)i, C08F220/34(2006.01)i, C08F230/02(2006.01)i, C09D4/00(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F6/00-246/00, C09D4/00

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　１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報　１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１６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/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 2000-192020 A (日本油脂株式会社) 2000.07.11, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	１－５
A	JP 2013-237737 A (国立大学法人北海道大学／大阪有機化学工業株式会社) 2013.11.28, [特許請求の範囲] & US 2015/0133566 A1 , [特許請求の範囲] & WO 2013/172292 A1	１－５
A	JP 2012-177040 A (大阪有機化学工業株式会社／国立大学法人京都大学) 2012.09.13, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	１－５

☑　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	国際調査報告の発送日
１３．０９．２０１６	２７．０９．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
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）　４Ｊ　６１９１
前田　孝泰
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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	WO 2014/050551 A1（富士フイルム株式会社）2014.04.03, [特許請求の範囲] & JP 5940673 B & US 2015/0159032 A1 ,[特許請求の範囲] & EP 2902417 A1 & CN 104583243 A	１－５
Ｐ，Ｘ	WO 2016/067795 A1（富士フイルム株式会社）2016.05.06, [特許請求の範囲]、[実施例６]（ファミリーなし）	１－５