(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
2025年1月2日(02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2025/005182 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 59/40 (2006.01)　*C08F 290/06* (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2024/023339

(22) 国際出願日：　2024年6月27日(27.06.2024)

(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 2023-108575　2023年6月30日(30.06.2023)　JP

(71) 出願人:株式会社日本触媒(**NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.**) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋４丁目１番１号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 金子　知正 (**KANEKO, Tomomasa**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP). 犬伏　良祐 (**INUBUSHI, Ryosuke**); 〒5640034 大阪府吹田市西御旅町５番８号 株式会社日本触媒内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人ＷｉｓｅＰｌｕｓ (**WISEPLUS IP FIRM**); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原３丁目５番３６号 Osaka (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) **Title:** CURABLE COMPOSITION, CURED PRODUCT THEREOF, AND ARTICLE

(54) 発明の名称： 硬化性組成物、その硬化物、及び物品

(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a novel composition that makes it possible to produce a cured product that has excellent hydrophilicity and water resistance. The present invention is: a curable composition that is characterized by including a radical-polymerizable carboxylic acid amine salt compound (A) that is a neutralization product of a radical-polymerizable carboxylic acid compound (a1) and an amine compound (a2) and an epoxy compound (B) and/or a silane coupling compound (C), at least one of the radical-polymerizable carboxylic acid compound (a1) and the amine compound (a2) having at least 5 carbons; or a curable composition that is characterized by including a neutral polymer (X) of a polymer (x1) that has a structural unit derived from a radical-polymerizable carboxylic acid compound (a1) and an amine compound (x2) and an epoxy compound (B) and/or a silane coupling compound (C).

(57) 要約：本発明は、親水性及び耐水性に優れた硬化物を与えることができる新たな組成物を提供することを目的とする。本発明は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）とアミン化合物（ａ２）の中和物であるラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含み、該ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上であることを特徴とする硬化性組成物、あるいはラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）とアミン化合物（ｘ２）の中和重合体（Ｘ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含むことを特徴とする硬化性組成物である。

WO 2025/005182 A1

添付公開書類：
一　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、その硬化物、及び物品

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性組成物、その硬化物、及び物品に関する。

背景技術

[0002] 物品の表面に一定以上の耐水・耐湿性を有する親水層を形成することによって、防曇、防汚、帯電防止、抗菌等の機能が発揮されることが知られている。そのような親水層の形成は、眼鏡、ヘルメット、浴室用鏡、自動車用ランプ、エアコンディショナー用熱交換器、カメラレンズ、内視鏡等日用品、建材、輸送機器、家電、精密電子機器から医療用機器に至る様々な分野で利用されている。

[0003] 上記親水層を物品の表面に形成する方法としては、親水化剤を練り込んだ熱可塑性樹脂を熱可塑成型する方法、アルカリ処理等の化学処理を樹脂表面に施し親水化する方法、親水性の硬化物を生成する硬化性組成物を表面に塗布・硬化する方法、ナノインプリント等の方法で表面に微細な立体構造や凹凸を形成する方法等が知られている。なかでも、親水性の硬化物を生成する硬化性組成物を表面に塗布・硬化する方法は、比較的簡易な装置で種々の物品の表面に親水層を形成できることから汎用されている方法である。

[0004] 親水性の硬化物を生成する硬化性組成物は、一定以上の耐水・耐湿性を発現させるために、ほとんどの場合、共有結合性の架橋体を形成するような反応性化合物を含んだり、さらに反応性化合物自体が親水構造を有したり、親水性の非反応性物質を含んだり、界面活性剤を含んだりする等の組成設計となっている。親水性の無機物質としては、シリカやアルミナ等の無機酸化物微粒子がよく用いられている。

[0005] また、親水性の有機物質が有する親水構造として、例えば、スルホン酸塩構造（例えば特許文献１）、多価アルコール構造（例えば特許文献２）、ベタイン構造（例えば特許文献３）、ポリエチレングリコール構造（例えば特許

文献４）、ポリアクリルアミド構造（例えば特許文献５）等の種々の構造が提案されており、そのような親水構造を有する様々な有機の低分子、オリゴマー、高分子化合物が用いられている。カルボン酸塩構造も親水構造として提案・利用されており、カルボン酸塩ポリマーを架橋剤で架橋する形態（例えば特許文献６）、カルボン酸塩ポリマーを吸水性物質として添加する（例えば特許文献７）等、カルボン酸塩構造を有する高分子化合物を硬化性組成物の成分として利用する形態が多く提案されている。

[0006] 一方、高重合性のカルボン酸塩として、（メタ）アクリル酸の塩が種々の用途で汎用されているが、水溶性で高極性の有機物にしか溶解せず、また無溶媒状態では粉末状で製膜性がない物質であり、物品表面に塗布・硬化する硬化性組成物の硬化成分としては適用しにくい。その点を解消できる高重合性のカルボン酸塩として、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸の塩が提案されている。この塩は、種々の有機物と相溶し、無溶媒状態でも製膜性があることから、多様な用途への適用可能性が示されている（例えば特許文献８～１０）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２０１３／０５４８７７号

特許文献2：特開２０１１－２１３９０４号公報

特許文献3：国際公開第２０１７／０１８１４６号

特許文献4：特開２００７－０６３３２５号公報

特許文献5：特開２０１２－００７０３３号公報

特許文献6：特開２０２１－０６６７８５号公報

特許文献7：国際公開第２０１６／０２１４５８号

特許文献8：特開２０１２－１０７２０８号公報

特許文献9：特開２０１３－２１６７３７号公報

特許文献10：特開２０１３－２３１１６４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 上述のように、親水性と耐水性とを有する硬化物は様々な用途に用いられ、各種用途に求められる特性に優れた硬化物を形成できる新たな材料が求められている。

本発明は、上記現状に鑑みて、親水性及び耐水性に優れた硬化物を与えることができる新たな組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者は、上記目的を達成するために種々検討を行ったところ、ラジカル重合性カルボン酸化合物とアミン化合物の中和物である特定のラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物と、活性水酸基と熱付加反応又は熱縮合反応を起こす化合物である、エポキシ化合物又はシランカップリング化合物のいずれかを少なくとも含むことにより、良好な耐水性と親水性とが両立した硬化物を与えることができる硬化性組成物となることを見出した。また、ラジカル重合性カルボン酸化合物由来の構成単位を有する重合体とアミン化合物の中和重合体と、エポキシ化合物又はシランカップリング化合物のいずれかを少なくとも含むことによっても、良好な耐水性と親水性とが両立した硬化物を与えることができる硬化性組成物となることを見出し、本発明を完成させるに至った。

すなわち本発明は、下記［１］～［７］に記載のものである。

［１］ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）とアミン化合物（ａ２）の中和物であるラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含み、該ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上であることを特徴とする硬化性組成物。

［２］上記ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）のラジカル重合性基が、（メタ）アクリロイル基、及び／又は、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基であることを特徴とする上記［１］に記載の硬化性組成物。

［３］ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）とアミン化合物（ｘ２）の中和重合体（Ｘ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含むことを特徴とする硬化性組成物。

［４］上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）が、（メタ）アクリロイル基、及び／又は、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物であることを特徴とする上記［３］に記載の硬化性組成物。

［５］上記アミン化合物（ｘ２）は、水酸基を有するアミン化合物を含むことを特徴とする上記［３］又は［４］に記載の硬化性組成物。

［６］上記［１］～［５］のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

［７］上記［６］に記載の硬化物を表面に有することを特徴とする物品。

発明の効果

[0010] 本発明の硬化性組成物を用いることにより、種々の物品の表面に耐水性のある親水層を容易に形成することができる。また、本発明の硬化性組成物は、日用品、建材、輸送機器、家電、精密電子機器から医療用機器に至る様々な分野に適合するよう設計することが容易である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下に本発明の好ましい形態について具体的に説明するが、本発明は以下の記載のみに限定されるものではなく、本発明の要旨を変更しない範囲において適宜変更して適用することができる。なお、以下に記載される本発明の個々の好ましい形態を２又は３以上組み合わせた形態も、本発明の好ましい形態に該当する。また、（メタ）アクリルは、アクリル又はメタクリルを意味する。（メタ）アクリレートは、アクリレート又はメタクリレートを意味する。（メタ）アクリロイルは、アクリロイル又はメタクリロイルを意味する。（メタ）アリルは、アリル又はメタリルを意味する。

[0012] ＜硬化性組成物（１）＞

第１の本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）とアミン化合物（ａ２）の中和物であるラジカル重合性カルボン酸アミン塩

化合物（Ａ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含み、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上であることを特徴とする。第１の本発明の硬化性組成物は、以下、「硬化性組成物（１）」とも称する。

[0013] 本発明の硬化性組成物（１）は、耐水性及び親水性に優れる硬化物を与えることができる。その理由は以下のとおりと推測している。本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物のラジカル重合反応に加え、熱解離によりカルボン酸アミン塩構造から生じるカルボキシ基及びアミノ基が引き金となり、エポキシ化合物が有するエポキシ基やシランカップリング化合物が有するアルコキシシリル基が、活性水素基と共有結合を形成する反応が進行する。ラジカル重合反応と活性水素基と共有結合を形成する反応とが重なることにより、強固な架橋体を形成し、耐水性に優れた硬化物となる。一方で、カルボン酸アミン塩構造や、活性水素基と共有結合を形成する反応で新たに形成されるアミノ基や水酸基により優れた親水性を発揮する。ラジカル重合性カルボン酸化合物又はアミン化合物のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上であることにより、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物とエポキシ化合物やシランカップリング化合物との相溶性が良好となるため、良好な外観の耐水性及び親水性に優れた硬化物となる。そのため、本発明の硬化性組成物は、耐水性及び親水性に優れる硬化物を与えることができる。

以下に本発明の硬化性組成物に含まれる各成分について、説明する。

[0014] ［ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）］

本発明におけるラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）とアミン化合物（ａ２）の中和物である。

ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を少なくとも含む１種又は２種以上のプロトン酸と、ア

ミン化合物（ａ２）を少なくとも含む１種又は２種以上の塩基とを中和することにより得られる。プロトン酸は全てが中和されてもよく、部分的に中和されてもよい。部分的に中和される場合、塩化合物とプロトン酸の混合物が生成する。

上記プロトン酸及び塩基について、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）、他のプロトン酸（ａ１’）、アミン化合物（ａ２）、他の塩基（ａ２’）の順に以下に具体的に説明する。

[0015] （ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１））

上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）は、同一分子内に１個以上のカルボキシ基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物である。２個以上のラジカル重合性基を有する場合、ラジカル重合性基は１種でも２種以上でもよい。

上記ラジカル重合性基は、ラジカル重合可能な不飽和結合であればよく、好ましくは炭素－炭素二重結合であり、より好ましくは官能基が結合して活性化された炭素－炭素二重結合である。

[0016] 官能基が結合して活性化された炭素－炭素二重結合としては、例えば、カルボニル基が結合している炭素－炭素二重結合、シアノ基が結合している炭素－炭素二重結合、窒素原子が結合している炭素－炭素二重結合、芳香環が結合している炭素－炭素二重結合、酸素原子が結合している炭素－炭素二重結合、炭素－炭素二重結合が結合し共役化している炭素－炭素二重結合、ハロゲン原子が結合している炭素－炭素二重結合等が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。なかでも、カルボニル基が結合している炭素－炭素二重結合、窒素原子が結合している炭素－炭素二重結合、芳香環が結合している炭素－炭素二重結合が好ましく、カルボニル基が結合している炭素－炭素二重結合、芳香環が結合している炭素－炭素二重結合がより好ましく、カルボニル基が結合している炭素－炭素二重結合が更に好ましい。カルボニル基が結合している炭素－炭素二重結合としては、好ましくは（メタ）アクリロイル基、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイ

ル基が挙げられる。

[0017] 同一分子内に１個のカルボキシ基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物としては、例えば、

（メタ）アクリル酸；

２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸；

４－ビニル安息香酸等の芳香族ビニル類；

２－メトキシメチルアクリル酸、２－エトキシメチルアクリル酸のような２－アルコキシメチルアクリル酸；

マレイン酸モノメチルエステル、フマル酸モノメチルエステル、イタコン酸モノメチルエステル等のα－β不飽和ジカルボン酸のモノエステル；

アクリル酸２－カルボキシエチル、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルフタル酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、（メタ）アクリル酸３－カルボキシプロピル等の末端がカルボキシ化された（メタ）アクリル酸エステル；

ペンタエリスリトールトリアクリレートの無水コハク酸付加物、ペンタエリスリトールトリアクリレートの無水フタル酸付加物等の水酸基を１個有する多価アクリレートの多塩基酸付加物；

等が挙げられる。

[0018] 同一分子内に２個以上のカルボキシ基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物としては、例えば、

２，２’－（オキシジメチレン）ジアクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等のα－β不飽和ジカルボン酸；

（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチルの無水トリメリット酸付加物、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチルの無水トリメリット酸付加物等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルの無水トリメリット酸付加物；

ジペンタエリスリトールテトラアクリレートの無水コハク酸付加物、ジペンタエリスリトールテトラアクリレートの無水フタル酸付加物等の水酸基を２

個以上有する多価アクリレートの多塩基酸付加物；

特開２０１９－０１９１９９号公報に記載されている、（メタ）アクリル酸共重合体のカルボキシ基の一部にメタクリル酸グリシジルを付加した重合体のような、側鎖にラジカル重合性基を導入したポリカルボン酸系ポリマー；

等が挙げられる。

[0019] なかでも、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）は、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）の溶解性や粘度が良好になる観点から、同一分子内に１個のカルボキシ基と１個以上のラジカル重合性基を有する化合物が好ましい。

[0020] （他のプロトン酸（ａ１’））

上記他のプロトン酸としては、例えば、有機又は無機の任意のプロトン酸が挙げられるが、種々の有機物との相溶性や製膜性の観点から有機酸が好ましく、例えば酢酸、プロピオン酸、ピバル酸、２－エチルヘキサン酸、安息香酸のような非ラジカル重合性のカルボン酸；２－エチルヘキシルアシッドホスフェート、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェートのような有機リン酸；ドデシルベンゼンスルホン酸、ｐ－トルエンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ｐ－スチレンスルホン酸のような有機スルホン酸等が挙げられる。

[0021] 硬化性組成物のラジカル重合性や硬化物の耐水性を良好とする観点からは、２－メタクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ｐ－スチレンスルホン酸のような、ラジカル重合性基を有する有機酸が好ましい。

[0022] （アミン化合物（ａ２））

上記アミン化合物（ａ２）は、同一分子内に１個以上のアミノ基を有する化合物であり、２個以上のアミノ基を含む場合、アミノ基は１種でも２種以上でもよい。

上記アミノ基は１～３級のいずれのアミノ基であってもよく、親水性を強くする観点からは１級又は２級が好ましく、低極性の化合物との相溶性を向上

する観点からは３級が好ましい。

[0023] 上記アミン化合物（ａ２）の具体例としては、例えば、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリス（２－アミノエチル）アミン、ヘキサメチレンジアミン、イミノビスプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、３，６，９，１２－テトラオキサ－テトラデカン－１，１４ジアミン、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、１，３－ビスアミノメチルシクロヘキサン、１，４－ビスアミノメチルシクロヘキサン、３－アミノメチル－３，５，６－トリメチルシクロヘキシルアミン、イソホロンジアミン、２，５（又は２，６）－ビス（アミノメチル）ビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６（又は２，７）－ビス（アミノメチル）ビシクロ［３，２，１］オクタン、２，５（又は２，６）－ビス（アミノメチル）－７－ジメチルビシクロ［２，２，１］ヘプタン、２，６－ビス（アミノメチル）アダマンタン、ｍ－キシリレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ビス（４－アミノフェニル）メタン、１，４（又は２，６又は２，７）－ビス（アミノメチル）ナフタレン、ジアリルアミン、ピペラジン、アミノエチルピペラジン、ビスアミノプロピルピペラジン、２，４，６－トリアミノ－１，３，５－トリアジン、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロオクタン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、ポリエチレンイミン、ジアリルアミン重合体等が挙げられる。上記アミン化合物（ａ２）は、目的や用途に応じて、１種又は２種以上を適宜選択すればよい。

[0024] なかでも、得られる硬化物の耐水性が向上する観点からは、トリスヒドロキ

シメチルアミノメタン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、ジアリルアミン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン等の、アミノ基以外の活性水素基、ラジカル重合性基、又は、活性水素基と熱付加あるいは熱縮合反応する官能基を少なくとも有するアミンが好ましい。また、エポキシ基やアルコキシシリル基が活性水素基と共有結合を形成する反応を促進する観点から、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロオクタン等のアミジン構造を有するアミンやビシクロ環状３級アミン構造を有するアミンも好ましい。

[0025] （他の塩基（ａ２’））

上記他の塩基としては、有機又は無機の任意の塩基を用いることができる。無機の塩基としては、金属の酸化物又は水酸化物が挙げられ、例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等の周期表第１族元素；マグネシウム、カルシウム、バリウム等の周期表第２族元素；ランタン、ジルコニウム、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の周期表第３～１１族の遷移金属元素；亜鉛、アルミニウム、錫、鉛、ビスマス等の周期表第１２～１５族の典型金属元素；の酸化物又は水酸化物等が挙げられる。無色にできる観点から、上記典型金属元素、周期表第３族及び周期表第４族に属する金属の酸化物又は水酸化物が好ましく、入手性、毒性の観点も加味すると、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウムの酸化物又は水酸化物がより好ましい。

[0026] 有機の塩基としては、アンモニアや、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド等の４級アンモニウムヒドロキシドが好ましく挙げられる。

[0027] 本発明では、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化

合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上である。このような炭素数とすることによりラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）の一般有機物への相溶性が向上し、均一液状の硬化性組成物とすることができる。揮発性溶媒の量を少なくしても硬化性組成物の粘度を低粘度とできる観点からは、上記炭素数は５～３０であることが好ましく、５～２５であることがより好ましく、５～２０であることがさらに好ましい。

なお、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上であるとは、本発明の硬化性組成物に含まれる１種又は２種以上のラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）及び該アミン化合物（ａ２）のうち、少なくとも１種の化合物の炭素数が５以上であればよいことを意味する。

[0028] 上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）の炭素数は、重合活性、及び親水性と耐水性のバランスをとる観点から、３～３０であることが好ましく、３～２０であることがより好ましく、３～１５であることが更に好ましく、また、５～３０であることが好ましく、５～２５であることがより好ましく、５～２０であることが更に好ましく、５～１５であることがより更に好ましく、５～１０であることが特に好ましい。

[0029] 上記アミン化合物（ａ２）の炭素数は、親水性と相溶性のバランスをとる観点から、４～３０であることが好ましく、５～２５であることがより好ましく、６～２０であることが更に好ましい。

[0030] 本発明の硬化性組成物（１）に含まれるラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構造の含有量は、硬化性組成物１００質量％中、３～９０質量％であることが好ましく、５～８５質量％であることがより好ましく、１０～８０質量％であることが更に好ましい。

[0031] 本発明の硬化性組成物（１）に含まれるアミン化合物（ａ２）由来の構造の量は、硬化性組成物１００質量％中、３～９０質量％であることが好ましく、５～８５質量％であることがより好ましく、１０～８０質量％であることが更に好ましい。

[0032] 上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構造の含有量、及び、アミン化合物（ａ２）由来の構造の含有量を測定する方法及び装置としては、化合物の構造や性質に応じて適宜選択することが好ましく、例えば分子量が１０００以上である場合はＳＥＣ（サイズ排除クロマトグラフィー）法で測定することが好ましく挙げられ、分子量１０００未満の低分子化合物である場合は、イオンクロマトグラフィー、キャピラリー電気泳動、ガスクロマトグラフィ、^{1}Ｈ－ＮＭＲが好ましく挙げられる。特に分子量１０００未満のラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構造の含有量を測定する方法及び装置としては、測定用試料の調製の簡便さや測定感度の観点からキャピラリー電気泳動が好ましく、分子量１０００未満のアミン化合物（ａ２）由来の構造の含有量を測定する方法及び装置としては、キャピラリー電気泳動で用いる泳動液に含まれる成分と反応する官能基の有無に応じてキャピラリー電気泳動とガスクロマトグラフィを使い分けることが好ましい。

[0033] 上記硬化性組成物（１）におけるラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）の含有量は５～９０質量％であることが好ましく、１０～８５質量％であることがより好ましく、１５～８０質量％であることが更に好ましい。

[0034] ［エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）］

本発明の硬化性組成物（１）は、更に、エポキシ化合物（Ｂ）、及び／又は、シランカップリング化合物（Ｃ）を含む。これらの化合物は、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす。

本発明の硬化性組成物（１）が、エポキシ化合物（Ｂ）、及び、シランカップリング化合物（Ｃ）のそれぞれ１種以上を含む形態、並びに、エポキシ化合物（Ｂ）とシランカップリング化合物（Ｃ）の両方に属する化合物（すなわち同一分子内に１つ以上のエポキシ基と１つ以上のアルコキシシリル基を有する化合物）の１種以上を含む形態は、より好ましい形態である。

[0035] （エポキシ化合物（Ｂ））

本発明の硬化性組成物（１）は、熱解離によりカルボン酸アミン塩構造からカルボキシ基及びアミノ基が生じるが、エポキシ化合物（Ｂ）を含むことに

より、生じたカルボキシ基及びアミノ基が引き金となって、エポキシ化合物が有するエポキシ基が活性水素基と共有結合を形成する反応が進行する。この反応は、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）のラジカル重合反応と重なることになるため、より強固な架橋体を形成し、耐水性に優れた硬化物となる。一方で、カルボン酸アミン塩構造や、活性水素基と共有結合を形成する反応で、新たに形成されるアミノ基や水酸基は優れた親水性を発揮する。そのため、本発明の硬化性組成物は、耐水性及び親水性に優れる硬化物を与えることができる。

[0036] エポキシ化合物（Ｂ）は、同一分子内に１つ以上のエポキシ基を有する化合物であり、上記エポキシ基の種類としては１種だけであっても、２種以上であってもよい。またエポキシ化合物（Ｂ）は、低分子化合物でもよく、オリゴマーでもよく、高分子化合物でもよい。

[0037] エポキシ化合物（Ｂ）の炭素数は、揮発性溶媒の量を少なくしても硬化性組成物の粘度を低粘度とできる観点からは、５～９０であることが好ましく、７～８０であることがより好ましく、１０～７０であることが更に好ましい。

[0038] エポキシ化合物（Ｂ）としては、具体的には例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシルグリシジルエーテル、ｐ－ｔｅｒｔ－ブチルフェニルグリシジルエーテル、Ｎ－グリシジルフタルイミド、メトキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、ラウリルオキシポリエチレングリコールモノグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル、ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、水添ビスフェノールＡジグリシジルエーテル、ビスフェノールＦジグリシジルエー

テル、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、フェノールノボラック型ポリグリシジルエーテル、ｏ－クレゾールノボラック型ポリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、ラジカル重合性基とグリシジル基とを有する化合物（グリシジル（メタ）アクリレート等）のラジカル（共）重合体等の、グリシジル基を有する化合物；（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート、（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、１，２－エポキシ－４－ビニル－１－シクロヘキセン、ビス（３，４－エポキシシクロヘキシルメチル）アジペート、４－ビニルシクロヘキセンジオキサイド、ラジカル重合性基と脂環式エポキシ基とを有する化合物（（３，４－エポキシシクロヘキシル）メチル（メタ）アクリレート等）のラジカル（共）重合体等の、脂環式エポキシ基を有する化合物；等が挙げられる。なかでも、反応性の観点から、グリシジル基を有する化合物が好ましい。

[0039] 本発明の硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上のエポキシ化合物（Ｂ）を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物におけるエポキシ化合物（Ｂ）の含有量は、硬化性組成物１００質量％中、１質量％以上、９０質量％以下であることが好ましく、２質量％以上、８５質量％以下であることがより好ましく、３質量％以上、８０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0040] （シランカップリング化合物（Ｃ））

本発明の硬化性組成物（１）は、熱解離によりカルボン酸アミン塩構造からカルボキシ基及びアミノ基が生じるが、シランカップリング化合物（Ｃ）を含むことにより、生じたカルボキシ基及びアミノ基が引き金となって、アルコキシシリル基が活性水素基と共有結合を形成する反応が進行する。この反

応は、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）のラジカル重合反応と重なることになるため、より強固な架橋体を形成し、耐水性に優れた硬化物となる。

[0041] シランカップリング化合物（Ｃ）は、同一分子内に１つ以上のアルコキシシリル基を有する化合物であり、上記アルコキシシリル基の種類としては１種だけであっても、２種以上であってもよい。またシランカップリング化合物（Ｃ）は、低分子化合物でもよく、オリゴマーでもよく、高分子化合物でもよい。

[0042] アルコキシシリル基を有する化合物としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー、テトラエトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー、３－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、３－［ジメトキシ（メチル）シリル］プロピル（メタ）アクリレート、３－（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル（メタ）アクリレート、３－グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、イソシアヌル酸トリス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］、ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］アミン、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン等の低分子化合物；末端アルコキシシリル型ポリジメチルシロキサン、３－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレー

トや３－（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性基とアルコキシシリル基とを有する化合物のラジカル（共）重合体等の高分子化合物；が挙げられる。

[0043] なかでも、架橋効率を向上する観点から、テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー、テトラエトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー、イソシアヌル酸トリス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］、ビス［３－（トリメトキシシリル）プロピル］アミン、１，６－ビス（トリメトキシシリル）ヘキサン、末端アルコキシシリル型ポリジメチルシロキサン、３－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレートや３－（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性基とアルコキシシリル基とを有する化合物のラジカル（共）重合体等の同一分子内にアルコキシシリル基を２個以上有する化合物；

３－（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、３－［ジメトキシ（メチル）シリル］プロピル（メタ）アクリレート、３－（トリエトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、３－［ジエトキシ（メチル）シリル］プロピル（メタ）アクリレート等の同一分子内にアルコキシシリル基を１個以上及びラジカル重合性基を１個以上有する化合物；

３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－アミノプロピルトリエトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルメチルジメトキシシラン、Ｎ－２－（アミノエチル）－３－アミノプロピルトリメトキシシラン、３－メルカプトプロピルトリメトキシシラン等の同一分子内にアルコキシシリル基を１個以上及び活性水素基を１個以上有する化合物；

３－グリシジルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、３－グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン、２－（３，４－エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、３－イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、３－トリメトキシシリルプロピルコハク酸無水物等の同一分子内にアルコキシシリル基を１個以上及び活性水

素基と熱付加反応を起こす官能基を１個以上有する化合物；

が好ましい。

[0044] 上記硬化性組成物（１）におけるシランカップリング化合物（Ｃ）の含有量は、硬化性組成物１００質量％中、１質量％以上、９０質量％以下であることが好ましく、２質量％以上、８５質量％以下であることがより好ましく、３質量％以上、８０質量％以下であることがさらに好ましい。

[0045] ［他の成分］

本発明の硬化性組成物（１）は、上述したラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）以外の他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては、本発明の効果に悪影響がない限り特に限定されず、用途や目的に応じて公知の成分から適宜選択すればよいが、好ましくは、親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物、多官能性のラジカル重合性化合物、低粘度のラジカル重合性化合物、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物（上記エポキシ化合物（Ｂ）及びシランカップリング剤（Ｃ）を除く。）、親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂、界面活性剤、無機微粒子、ラジカル重合開始剤、ラジカル重合抑制剤、溶媒等が挙げられる。

[0046] （親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物）

上記硬化性組成物（１）が親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物を含むことにより、硬化性組成物中に含まれる陽イオンと分子間相互作用したり、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物を用いる場合にその反応を促進したりして、硬化物の耐水性や親水性を更に向上させることができる。

[0047] 上記親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物は、親水性の官能基あるいは構造を有し、かつ、ラジカル重合性基を有する。

上記ラジカル重合性化合物は、親水性の官能基あるいは構造を同一分子内に１種だけ有していてもよく、２種以上有していてもよい。また同一分子内に１つだけ有していてもよく、２つ以上有していてもよい。ラジカル重合性基

に関しても同様に、同一分子内に１種だけ有していてもよく、２種以上有していてもよい。また同一分子内に１つだけ有していてもよく、２つ以上有していてもよい。

[0048] 親水性の官能基あるいは構造としては、例えば、水酸基、ポリオキシエチレン構造、アミノ基、アミド基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、４級アンモニウム塩構造、ベタイン構造、シアノ基、イミド基、シラノール基、ラクトン構造、環状エーテル構造等が挙げられ、水酸基、ポリオキシエチレン構造、アミノ基、アミド基、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、４級アンモニウム塩構造、ベタイン構造が好ましく挙げられる。

[0049] ラジカル重合性基としては、炭素－炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素－炭素二重結合が好ましく、炭素－炭素二重結合を活性化する官能基としては、カルボニル基、アミド基、シアノ基、芳香環、アルコキシ基、アシルオキシ基、炭素－炭素二重結合、ハロゲン等が好ましく挙げられ、炭素－炭素二重結合に対して１つだけ隣接していてもよく、２種以上が２個以上隣接していてもよい。そのようなラジカル重合性基を有する化合物としては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、Ｎ－ビニルアミド類、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましく挙げられる。

[0050] 水酸基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ヒドロキシブチル、グリセロールモノ（メタ）アクリレート等のラジカル重合性基を同一分子内に１つだけ有する単官能型（メタ）アクリレート；グリセロールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート等の多価アルコールの多官能型（メタ）アクリレート；エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加して得られるエポキシ（メタ）アクリレート類；等が挙げられる。

[0051] ポリオキシエチレン構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレン

グリコールジ（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、ポリ（エチレングリコール－プロピレングリコール）モノ（メタ）アクリレート等の、繰返し単位としてオキシエチレン構造を有するポリアルキレングリコールのモノあるいはジ（メタ）アクリレート；トリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、ポリグリセリンやビスフェノールＡ等の多価アルコールにエチレンオキサイドを付加した化合物に（メタ）アクリル酸を付加した、エチレンオキサイド変性多官能（メタ）アクリレート；等が挙げられる。

[0052] アミノ基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸２－アミノエチル塩酸塩、ジアリルアミン、ジアリルアミン塩酸塩、Ｎ－［３－（ジメチルアミノ）プロピル］アクリルアミド等が挙げられる。なおアミノ基は上記の例示のように無機あるいは有機の酸とのアミン塩構造となっていてもよい。

[0053] アミド基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）アクリルアミド、アクリロイルモルフォリン、Ｎ－ビニルカプロラクタム、Ｎ－ビニルピロリドン、Ｎ－ビニルホルムアミド、Ｎ－ビニルアセトアミド、１，３，５－トリ（メタ）アクリロイルヘキサヒドロ－１，３，５－トリアジン等が挙げられる。

[0054] カルボキシ基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、（メタ）アクリル酸、末端がカルボキシ化された（メタ）アクリル酸エステル（アクリル酸２－カルボキシエチル、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸等）、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等が挙げられる。なお、カルボキシ基は、アクリル酸ナトリウムや２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸亜鉛のように無機あるいはアミン以外の有機の塩基とのカルボン酸塩構造になっていてもよく（ただしラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）を除く）、無水

マレイン酸のようにカルボン酸無水物構造となっていてもよい。

[0055] スルホン酸基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、２－スルホエチル（メタ）アクリレート、ｐ－スチレンスルホン酸ナトリウム、（メタ）アクリル酸３－スルホプロピルカリウム等が挙げられる。なお、スルホン酸基は無機あるいは有機の塩基とのスルホン酸塩構造となっていてもよい。

[0056] リン酸基を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート、ビニルホスホン酸等が挙げられる。なお、リン酸基は無機あるいは有機の塩基とのリン酸塩構造となっていてもよい。

[0057] ４級アンモニウム塩構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、［２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル］トリメチルアンモニウムクロリド、［２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル］ジメチルベンジルアンモニウムクロリド、（３－アクリルアミドプロピル）トリメチルアンモニウムクロリド等が挙げられる。

[0058] ベタイン構造を有するラジカル重合性化合物の具体例としては、例えば、２－［［２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル］ジメチルアンモニオ］酢酸、２－（メタ）アクリロイルオキシエチルホスホリルコリン、３－［［２－（（メタ）アクリロイルオキシ）エチル］ジメチルアンモニオ］プロパン－１－スルホン酸、３－［（３－（メタ）アクリルアミドプロピル）ジメチルアンモニオ］プロパン－１－スルホン酸、ビス［２－（メタクリロイルオキシ）エチル］（メチル）アンモニオプロパン－１－スルホン酸等が挙げられる。

[0059] 上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の上記親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物（１）は、上記親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物を含まなくともよいが、含む場合、その含有量は、硬化性

組成物１００質量％中、１～５０質量％であることが好ましく、３～４５質量％であることがより好ましく、５～４０質量％であることがさらに好ましい。

[0060] （多官能性のラジカル重合性化合物）

上記硬化性組成物（１）は、多官能性のラジカル重合性化合物を更に含むことにより、共有結合性の架橋を硬化物に導入することができ、硬化物の耐水性をより一層向上させたり、硬度等の機械特性を向上させたりすることができる。

[0061] 上記多官能性のラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を同一分子内に２つ以上有していればよく、同一分子内に１種だけ有していてもよく、２種以上有していてもよい。

上記ラジカル重合性基の構造としては炭素－炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素－炭素二重結合が好ましい。

[0062] 上記炭素－炭素二重結合を活性化する官能基としては、カルボニル基、アミド基、シアノ基、芳香環、アルコキシ基、アシルオキシ基、炭素－炭素二重結合、ハロゲン等が好ましく挙げられ、炭素－炭素二重結合に対して１つだけ隣接していてもよく、２種以上が２個以上隣接していてもよい。

[0063] 上記ラジカル重合性基を有する化合物としては、（メタ）アクリロイル基を有する化合物、Ｎ－ビニルアミド類、芳香族ビニル類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類が好ましく挙げられる。

[0064] 多官能性ラジカル重合性化合物としては、例えば、多官能（メタ）アクリル酸エステル、ビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステル、アリル基含有（メタ）アクリル酸エステル、多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレート、多官能ウレタン（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリル系化合物；多官能２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステル；多官能マレイミド系化合物；多官能ビニルエーテル；多官能アリル系化合物；多官能芳香族ビニル等が挙げられる。

[0065] 多官能（メタ）アクリル酸エステルとしては、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、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、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールＦアルキレンオキシドジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、エチレンオキシド付加トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の特開２０１４－４０５８５号公報に記載の多官能（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

[0066] ビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸２－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸３－ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸１－メチル－２－ビニロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ビニロキシプロピル、（メタ）アクリル酸４－ビニロキシブチル、（メタ）アクリル酸４－ビニロキシシクロヘキシル等の特開２０１４－４０５８５号公報に記載のビニルエーテル基含有（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

[0067] アリル基含有（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸アリル等が挙げられる。

[0068] 多官能（メタ）アクリロイル基含有イソシアヌレートとしては、例えば、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、アルキレンオキシド付加トリ（メタクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート等が挙げられる。

[0069] 多官能ウレタン（メタ）アクリレートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の多官能イソシアネートと（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸２－ヒドロキシプロピル等の水酸基含有（メタ）アクリル酸エステルとの反応で得られる多官能ウレタン（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0070] 多官能２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、例えば、特許第５６８９６２８号公報に記載の多官能２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステル等が挙げられる。

[0071] 多官能マレイミド系化合物としては、例えば、４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、ｍ－フェニレンビスマレイミド、ビスフェノールＡジフェニルエーテルビスマレイミド、３，３’－ジメチル－５，５’－ジエチル－４，４’－ジフェニルメタンビスマレイミド、４－メチル－１，３－フェニレンビスマレイミド、１，６－ビスマレイミド－（２，２，４－トリメチル）ヘキサン、フェニルメタンマレイミドオリゴマー等が挙げられる。

[0072] 多官能ビニルエーテルとしては、例えば、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、ブチレングリコールジビニルエーテル、ヘキサンジオールジビニルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジビニルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオキシドジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル等の特開２０１４－４０５８５号公報に記載の多官能ビニルエーテルが挙げられる。

[0073] 多官能アリル系化合物としては、例えば、エチレングリコールジアリルエーテル、ジエチレングリコールジアリルエーテル、ポリエチレングリコールジアリルエーテル、プロピレングリコールジアリルエーテル、ブチレングリコールジアリルエーテル、ヘキサンジオールジアリルエーテル、ビスフェノールＡアルキレンオキシドジアリルエーテル、ビスフェノールＦアルキレンオ

キシドジアリルエーテル、トリメチロールプロパントリアリルエーテル等の特開２０１４－４０５８５号公報に記載の多官能アリル系化合物が挙げられる。

[0074] 多官能芳香族ビニルとしては、例えば、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0075] 多官能性ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基以外の骨格部分が単量体に基づく繰り返し単位を有するオリゴマーまたはポリマーであってもよい。一般的に、多官能性ラジカル重合性化合物の分子量が１０００未満である場合にはオリゴマーに分類し、分子量が１０００以上である場合にはポリマーに分類することができる。

[0076] 多官能性ラジカル重合性化合物のオリゴマー又はポリマーの骨格としては、例えば、ポリエステル系骨格、ポリエーテル系骨格、ポリウレタン系骨格、ポリブタジエンやポリイソプレン等の共役ジエン系ポリマー骨格、ポリ（メタ）アクリレート系骨格、フェノール樹脂骨格、アニリン樹脂骨格、ポリオレフィン系骨格、ポリアミド系骨格、シクロオレフィン系ポリマー骨格、ポリシロキサン系骨格等が挙げられる。これらの骨格のなかでは、ポリエステル系骨格、ポリエーテル系骨格、ポリウレタン系骨格、共役ジエン系ポリマー骨格、ポリ（メタ）アクリレート系骨格、フェノール樹脂骨格及びアニリン樹脂骨格が好ましい。骨格部分とラジカル重合性基とは、共有結合で結合していればよいが、エステル結合及び／又はウレタン結合を介して結合していることが好ましい。

[0077] 多官能性ラジカル重合性化合物のオリゴマー又はポリマーとしては、例えば、（メタ）アクリロイル基が骨格部分とウレタン結合を介して結合しているウレタン（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基が骨格部分とウレタン結合を介して結合しているウレタン（メタ）アクリレート系ポリマー、エポキシ樹脂（エポキシ基を有するオリゴマーまたはポリマー）に（メタ）アクリル酸を付加させた構造を有するエポキシ（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、エポキシ樹脂（エポキシ基を有するオリゴマーまたはポリマー）に（メタ）アクリル酸を付加させた構造を有するエ

ポキシ（メタ）アクリレート系ポリマー、（メタ）アクリロイル基がポリエステル系骨格とエステル結合を介して結合しているポリエステル（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基がフェノール樹脂骨格とエステル結合を介して結合しているフェニルメタン（メタ）アクリレート系重合性オリゴマー、（メタ）アクリロイル基がフェノール樹脂骨格とエステル結合を介して結合しているフェニルメタン（メタ）アクリレート系ポリマー、アニリン樹脂骨格にマレイミド基が直接結合しているフェニルメタンマレイミド系重合性オリゴマー、アニリン樹脂骨格にマレイミド基が直接結合しているフェニルメタンマレイミド系ポリマー等が挙げられる。

[0078] 上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の上記多官能性ラジカル重合性化合物を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物（１）は上記多官能性ラジカル重合性化合物を含まなくともよいが、含む場合、その含有量は、硬化性組成物１００質量％中、３～５０質量％であることが好ましく、５～４５質量％であることがより好ましく、７～４０質量％であることが更に好ましい。

[0079] （低粘度のラジカル重合性化合物）

上記硬化性組成物（１）は、低粘度のラジカル重合性化合物を含むことにより、硬化性組成物の粘度を下げて反応効率を向上させたり、高粘度物質の含有量を調整して耐水性を向上させたりすることができる。

[0080] 上記低粘度のラジカル重合性化合物は、２３℃における粘度が１８０ｍＰａ・ｓ以下であることが好ましく、より好ましくは１４０ｍＰａ・ｓ以下、さらに好ましくは１００ｍＰａ・ｓ以下である。

[0081] 上記低粘度のラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性基を同一分子内に１種だけ有していてもよく、２種以上有していてもよい。また同一分子内に１つだけ有していてもよく、２つ以上有していてもよい。

ラジカル重合性基としては、上述した親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物におけるラジカル重合性基と同様のものが挙げられる。

[0082] 上記低粘度のラジカル重合性化合物としては、入手性、ラジカル重合性、希釈性等の観点から、単官能型の（メタ）アクリル酸エステル類、単官能型の２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルが特に好ましく挙げられる。

[0083] 単官能型の（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ｎ－プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸ｎ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｓｅｃ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、（メタ）アクリル酸ｎ－アミル、（メタ）アクリル酸ｓｅｃ－アミル、（メタ）アクリル酸ｔｅｒｔ－アミル、（メタ）アクリル酸ｎ－ヘキシル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシルメチル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ベンジル、（メタ）アクリル酸イソボルニル、（メタ）アクリル酸トリシクロデカニル、（メタ）アクリル酸２－メトキシエチル、（メタ）アクリル酸２－エトキシエチル、（メタ）アクリル酸フェノキシエチル、（メタ）アクリル酸テトラヒドロフルフリル、（メタ）アクリル酸（２－メチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル等が挙げられる。

[0084] 単官能型の２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エステルとしては、例えば、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸メチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸エチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｎ－プロピル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸イソプロピル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｎ－ブチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｓｅｃ－ブチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｔｅｒｔ－ブチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｎ－アミル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｓｅｃ－アミル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｔｅｒｔ－アミル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ｎ－ヘキシル、２－（メタ）ア

リルオキシメチルアクリル酸２－エチルヘキシル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸シクロヘキシルメチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸オクチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ラウリル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸ベンジル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸イソボルニル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸トリシクロデカニル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸２－メトキシエチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸２－エトキシエチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸フェノキシエチル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸テトラヒドロフルフリル、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリル酸（２ーメチル－２－エチル－１，３－ジオキソラン－４－イル）メチル等が挙げられる。

[0085] 上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の上記低粘度のラジカル重合性化合物を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物（１）は上記低粘度のラジカル重合性化合物を含まなくともよいが、含む場合、その含有量は、硬化性組成物１００質量％中、３～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましく、７～３０質量％であることが更に好ましい。

[0086] （活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物）

上記硬化性組成物（１）は、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）以外の、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物を更に含むことにより、共有結合性の架橋を硬化物に導入して、硬化物の耐水性や硬度等の機械特性を向上させることができる。

[0087] 上記活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物が有する官能基は、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基であればよく、同一分子内に１種だけ有していてもよく、２種以上有していてもよい。また同一分子内に１つだけ有していてもよく、２つ以上有していてもよい。

[0088] 活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基としては、例えば、オキセタニル基、カルボジイミド基、オキサゾリン基、イソシアネート基、窒素原子に結合しているヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基等が挙げられる。

また活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基を有する化合物は、低分子化合物でもよく、オリゴマーでもよく、高分子化合物でもよい。

[0089] オキセタニル基を有する化合物としては、例えば、（３－エチル－３－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート、３－アリルオキシメチル－３－エチルオキセタン、２－エチルヘキシルメチル－３－エチルオキセタン、ビス（３－エチル－３－オキセタニルメチル）エーテル、ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メチル］イソフタレート、４，４’－ビス［（３－エチル－３－オキセタニル）メトキシメチル］ビフェニル等の低分子化合物；（３－エチル－３－オキセタニル）メチル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性基とオキセタニル基とを有する化合物のラジカル（共）重合体；等が挙げられる。

[0090] カルボジイミド基を有する化合物としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－ジイソプロピルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルカルボジイミド、Ｎ，Ｎ’－ジシクロヘキシルカルボジイミド、ビス（２，６－ジイソプロピルフェニル）カルボジイミド、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド、１－エチル－３－（３－ジメチルアミノプロピル）カルボジイミド塩酸塩、カルボジスタ（製品名、帝人（株））等が挙げられる。

[0091] オキサゾリン基を有する化合物としては、例えば、エポクロスＷＳ－３００（製品名、（株）日本触媒）、エポクロスＷＳ－５００（製品名、（株）日本触媒）、エポクロスＷＳ－７００（製品名、（株）日本触媒）、エポクロスＲＰＳ－１００５（製品名、（株）日本触媒）等が挙げられる。

[0092] イソシアネート基を有する化合物としては、例えば、２－イソシアナトエチ

ル（メタ）アクリレート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、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、ジフェニルメタンジイソシアネート（モノメリックＭＤＩ）等の低分子化合物；ポリメリックＭＤＩ、２－イソシアナトエチル（メタ）アクリレート等のラジカル重合性基とイソシアネート基とを有する化合物のラジカル（共）重合体、ポリオールと過剰のポリイソシアネートを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマー等の高分子化合物；が挙げられる。なお、イソシアネート基は、フェノール、ε－カプロラクタム、メチルエチルケトンオキシム、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、ジメチルピラゾール等のブロック剤でマスクされたイソシアネート基であってもよい。

[0093] 窒素原子に結合しているヒドロキシメチル基又はアルコキシメチル基を有する化合物としては、例えば、Ｎ－（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（メトキシメチル）（メタ）アクリルアミド、Ｎ－（ヒドロキシメチル）（メタ）アクリルアミドやＮ－（メトキシメチル）（メタ）アクリルアミドのラジカル（共）重合体等のヒドロキシメチル化（メタ）アクリルアミド系化合物；ヘキサメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミンの部分あるいは完全メチルエーテル化物、部分メチロール化メラミン、部分メチロール化メラミンのメチルエーテル化物等のメラミン樹脂類；テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメチロールベンゾグアナミンのメチルエーテル化物等のベンゾグアナミン樹脂類；１，３，４，６－テトラキス（メトキシメチル）グリコールウリル、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素のメチルエーテル化物等の尿素樹脂類；等が挙げられる。

[0094] 上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の上記活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物（１）は、上記活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基を有する化合物を含まなくともよいが、含む場合、その含

有量は、硬化性組成物１００質量％中、３～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましく、７～３０質量％であることが更に好ましい。

[0095] （親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂）

上記硬化性組成物（１）は、親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂を更に含むことにより、硬化性組成物中に含まれるイオンと分子間相互作用したり、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす化合物を用いる場合にそのような化合物と反応したりすることで、硬化物の耐水性をより一層向上させることができる。

[0096] 親水性の官能基あるいは構造としては例えば、水酸基、ポリオキシエチレン構造、アミノ基（無機あるいは有機の酸とのアミン塩構造となっていてもよい）、アミド基、カルボキシ基（無機あるいは有機の塩基とのカルボン酸塩構造になっていてもよい）、スルホン酸基（無機あるいは有機の塩基とのスルホン酸塩構造となっていてもよい）、リン酸基（無機あるいは有機の塩基とのリン酸塩構造となっていてもよい）、４級アンモニウム塩構造、ベタイン構造が好ましく挙げられる。これらの官能基及び構造としては、上述した親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物に記載のものと同様のものが挙げられる。

[0097] 上記親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂の具体例としては、ポリビニルアルコール、２－ヒドロキシエチルアクリレート（共）重合体、ポリエチレングリコール、ポリ（エチレングリコール－プロピレングリコール）共重合体、ポリエチレンイオン、ポリ（ジアリルジメチルアンモニウムクロライド）、ポリビニルピロリドン、ポリアクリル酸ナトリウム等が挙げられる。

[0098] 上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の上記親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂を含んでいてもよい。

上記硬化性組成物（１）が上記親水性の官能基あるいは構造を有する樹脂を含む場合、その含有量は、硬化性組成物１００質量％中、３～３０質量％であることが好ましく、４～２５質量％であることがより好ましく、５～２０

質量%であることが更に好ましい。

[0099] （界面活性剤）

上記硬化性組成物は、１種又は２種以上の界面活性剤を含むことにより、硬化物の親水性や硬化性組成物のレベリング性を向上させることができる。

界面活性剤としては、同一分子内に親水部と親油部とを有する化合物であって、界面活性剤として一般的の公知の化合物であれば特に限定されず、公知のアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤が挙げられる。

[0100] アニオン性界面活性剤の具体例としては、オレイン酸ナトリウム、オレイン酸カリウム等の脂肪酸アルカリ金属塩等の脂肪酸塩；ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等の高級アルコール硫酸エステル類；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム等のアルキルベンゼンスルホン酸塩及びアルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ジアルキルスルホコハク酸塩、ジアルキルホスフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸ナトリウム等のポリオキシエチレンサルフェート塩；パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステル等のフッ素含有アニオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0101] カチオン性界面活性剤の具体例としては、ラウリルアミンアセテート、トリエタノールアミンモノ蟻酸塩、ステアラミドエチルジエチルアミン酢酸塩等のアミン塩；ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等のアルキルトリメチルアンモニウム塩；ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ステアリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド等のジアルキルジメチルアンモニウム塩；パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩、パーフルオロアルケニルトリメチルアンモニウム塩等のフッ素含有カチオン系界面活性剤等が挙げられる。

[0102] 非イオン性界面活性剤の具体例としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレン高級アルコールエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノール、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル類；ポリプロピレングリコールエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類；アルキルリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル等のリン酸エステル類；シュガーエステル類、セルロースエーテル類；パーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルケニルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルケニルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基及び親水性基を有するオリゴマー、パーフルオロアルケニル基及び親水性基を有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基及び親油性基を有するオリゴマー、パーフルオロアルケニル基及び親油性基を有するオリゴマー、パーフルオロアルキル基と親水性基及び親油性基を有するオリゴマー、パーフルオロアルケニル基と親水性基及び親油性基を有するオリゴマー等のフッ素含有非イオン性界面活性剤；ポリエステル変性シリコーンやポリエーテル変性シリコーン等の変性シリコーン系非イオン性界面活性剤等が挙げられる。

[0103] 両性界面活性剤の具体例としては、ジメチルアルキルラウリルベタイン、ジメチルアルキルステアリルベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリン酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン等の脂肪酸型両性イオン系界面活性剤；ジメチルアルキルスルホベタインのようなスルホン酸型両性イオン系界面活性剤；アルキルグリシン等が挙げられる。

[0104] また上記界面活性剤は、ラジカル重合性基を有していてもよく、活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基を有していてもよい。ラジカル重合性基の種類としては重合性の観点からは前述の炭素－炭素二重結合を活性化する官能基が隣接している炭素－炭素二重結合が好ましいが、界面

活性剤としての入手性を考慮すると、（メタ）アクリロイル基を有する界面活性剤、アリルオキシ構造を有する界面活性剤、芳香族ビニル構造を有する界面活性剤が好ましい。活性水素基と熱付加反応あるいは熱縮合反応を起こす官能基の種類としては上述したエポキシ基、オキセタニル基、カルボジイミド基、アジリジン基、イソシアネート基、アルコキシシリル基、窒素原子に結合しているヒドロキシメチル基あるいはアルコキシメチル基等が挙げられるが、界面活性剤としての入手性を考慮すると、エポキシ基を有する界面活性剤、アルコキシシリル基を有する界面活性剤が好ましい。

[0105] 界面活性剤の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合には、硬化性組成物１００質量％中、０．００１～２０質量％であることが好ましく、０．００３～１５質量％であることがより好ましく、０．００５～１０質量％であることが更に好ましい。

[0106] （無機微粒子）

上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の無機微粒子を含むことにより、硬化物の親水性や硬度を向上させることができる。

[0107] 無機微粒子としては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化チタン、酸化インジウム、酸化ジルコニウム、酸化バナジウム、酸化セリウム、酸化アンチモン、インジウムドープ酸化錫等の微粒子が挙げられる。これらの無機微粒子の中でも、透明性を高く保つ観点から、シリカ、アルミナ、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ジルコニウムがより好ましい。

[0108] 無機微粒子は、表面修飾されていてもよく、例えば、表面に親油性のアルキル基や、ラジカル重合性基を有していても良い。

[0109] 無機微粒子の粒子径は、透明性の観点から、１～１００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍがより好ましく、１～３０ｎｍが更に好ましい。

[0110] 無機微粒子の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合には、硬化性組成物１００質量％中、０．１～９０質量％であることが好ましく、０．５～７０質量％であることがより好ましく、１～６０質量％であることが更に好ましい。

[0111] （ラジカル重合開始剤）

上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上のラジカル重合開始剤を含むことにより、ラジカル重合性を向上させることができる。

ラジカル重合開始剤は、活性エネルギー線の照射によりラジカルを発生する光ラジカル開始剤と、加熱によりラジカルを発生する熱ラジカル開始剤とに分類でき、用途や目的に応じて選択すればよく、光ラジカル開始剤と熱ラジカル開始剤を併用してもよい。

[0112] 光ラジカル開始剤としては、例えば、アルキルフェノン系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾイン系化合物、ケタール系化合物、アントラキノン系化合物、ホスフィンオキシド系化合物、チオキサントン系化合物、ハロメチル化トリアジン系化合物、ハロメチル化オキサジアゾール系化合物、ビイミダゾール系化合物、オキシムエステル系化合物、チタノセン系化合物、安息香酸エステル系化合物、アクリジン系化合物等が挙げられるが、本開示は、かかる例示のみに限定されるものではない。これらの光ラジカル開始剤は、それぞれ単独で用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0113] 具体的には例えば、アセトフェノン、１，１－ジクロロアセトフェノン、２，２－ジエトキシアセトフェノン、２，２－ジメトキシ－２－フェニルアセトフェノン、２，２－ジエトキシ－２－フェニルアセトフェノン、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン、１－〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕－２－ヒドロキシ－２－メチル－１－プロパン－１－オン、２－ヒドロキシ－１－｛４－〔４－（２－ヒドロキシ－２－メチルプロピオニル）ベンジル〕フェニル｝－２－メチルプロパン－１－オン、２－メチル－１－（４－メチルチオフェニル）－２－モルフォリノプロパン－１－オン、２－ベンジル－２－ジメチルアミノ－１－（４－モルフォリノフェニル）－１－ブタノン、２－（ジメチルアミノ）－２－〔（４－メチルフェニル）メチル〕－１－〔４－（４－モルホリニル）フェニル〕－１－ブタノン等のアルキルフェノン系化合物；ベンゾフェノン、４，４’－ビス（ジメチルアミノ）ベ

ンゾフェノン、２－カルボ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等のベンゾフェノン系化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；２－エチルアントラキノン、２－ｔ－ブチルアントラキノン、２－クロロアントラキノン、２－アミルアントラキノン等のアントラキノン系化合物；２，４，６－トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス－（２，６－ジメトキシベンゾイル）－２，４，４－トリメチルペンチルホスフィンオキシド、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ホスフィンオキシド系化合物；チオキサントン、２－エチルチオキサントン、２－イソプロピルチオキサントン、２－クロロチオキサントン、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、［３－（３，４－ジメチル－９－オキソチオキサンテン－２－イル）オキシ－２－ヒドロキシプロピル］－トリメチルアザニウムクロリド等のチオキサントン系化合物；２－（４－メトキシフェニル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓｅｃ－トリアジン、２－（４－メトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓｅｃ－トリアジン、２－（４－エトキシナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓｅｃ－トリアジン、２－（４－エトキシカルボキニルナフチル）－４，６－ビス（トリクロロメチル）－ｓｅｃ－トリアジン等のハロメチル化トリアジン系化合物；２－トリクロロメチル－５－〔β－（２’－ベンゾフリル）ビニル〕－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－〔β－（２’－（６’’－ベンゾフリル）ビニル）〕－１，３，４－オキサジアゾール、２－トリクロロメチル－５－フリル－１，３，４－オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール系化合物；２，２’－ビス（２－クロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４－ジクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－

１，２’－ビイミダゾール、２，２’－ビス（２，４，６－トリクロロフェニル）－４，４’，５，５’－テトラフェニル－１，２’－ビイミダゾール等のビイミダゾール系化合物；１－〔４－（フェニルチオ）－，２－（Ｏ－ベンゾイルオキシム）〕－１，２－オクタンジオン、１－〔９－エチル－６－（２－メチルベンゾイル）－９Ｈ－カルバゾール－３－イル〕－，１－（Ｏ－アセチルオキシム）エタノン等のオキシムエステル系化合物；ビス（η５－２，４－シクロペンタジエン－１－イル）－ビス（２，６－ジフルオロ－３－（１Ｈ－ピロール－１－イル）－フェニル）チタニウム等のチタノセン系化合物；ビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルフォスフィンオキサイド、２，４，６－トリメチルベンゾイル－ジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキシド系化合物；ｐ－ジメチルアミノ安息香酸、ｐ－ジエチルアミノ安息香酸等の安息香酸エステル系化合物；９－フェニルアクリジン等のアクリジン系化合物；等が挙げられる。

[0114] 熱ラジカル開始剤としては、有機過酸化物系開始剤やアゾ系開始剤が好適であり、例えば、メチルエチルケトンパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、メチルシクロヘキサノンパーオキサイド、メチルアセトアセテートパーオキサイド、アセチルアセテートパーオキサイド等の有機過酸化物系開始剤や、２－フェニルアゾ－４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル、１－［（１－シアノ－１－メチルエチル）アゾ］ホルムアミド、１，１’－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２，２’－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、２，２’－アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系開始剤等、特開２０２０－１２２０５３号公報に記載の有機過酸化物系開始剤やアゾ系開始剤が挙げられる。

[0115] ラジカル重合開始剤の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合には、本発明の硬化性組成物１００質量％中、好ましくは０．０１～１０質量％であり、より好ましくは０．０５～８質量％であり、更に好ましくは０．０１～７質量％である。

[0116] （ラジカル重合抑制剤）

上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上のラジカル重合抑制剤を含むことにより、貯蔵、運搬、組成物調製や処理における種々の操作等における望まないラジカル重合を抑制することができる。

[0117] ラジカル重合抑制剤としては、ラジカル連鎖防止性を有する１次酸化防止剤及び／又は過酸化物分解性を有する２次酸化防止剤を用いることができる。

[0118] １次酸化防止剤としては、例えば、ヒドロキノン類、ベンゾキノン類、フェノール類、芳香族アミン類、フェノチアジン類、ジチオカルバミン酸金属塩類、ニトロソ化合物等が挙げられる。

２次酸化防止剤としては、例えば、ホスフィン、ホスファイト等のリン系化合物、チオエーテルやメルカプトベンズイミダゾール、チオウレア等のイオウ系化合物等が挙げられる。

１次酸化防止剤、２次酸化防止剤は、それぞれ単独で用いてもよいが、併用することがより好ましい。

１次酸化防止剤のなかでは着色抑制の観点からフェノール類が好ましく、２次酸化防止剤のなかでは耐酸・耐加水分解性の観点からチオエーテルが好ましい。

[0119] フェノール類としては、例えば、モノエーテル化ヒドロキノン類、ヒンダードフェノール類及びその多量化物（二量化物を含む）又は多量化物の誘導体、セミヒンダードフェノール類及びその多量化物（二量化物を含む）又は多量化物の誘導体等が挙げられる。

[0120] モノエーテル化ヒドロキノン類としては、例えば、ヒドロキノンモノメチルエーテル、ヒドロキノンモノｎ－ブチルエーテル等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のモノエーテル化ヒドロキノン類が挙げられる。

[0121] ヒンダードフェノール類としては、例えば、２，６－ビス（ｔｅｒｔ－ブチル）－４－メチルフェノール、オクタデシル－３－（３，５－ジｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート、イソオクチル－３－（３，５－ジｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のヒンダードフェノール類が挙げ

られる。

ヒンダードフェノール類の多量化物または多量化物の誘導体としては、特開２０１４－４０５８５号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0122] セミヒンダードフェノール類としては、例えば、６－ｔｅｒｔ－ブチル－ｏ－クレゾール、６－ｔｅｒｔ－ブチル－２，４－キシレノール等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のセミヒンダードフェノール類が挙げられる。

セミヒンダードフェノール類の多量化物または多量化物の誘導体としては、特開２０１４－４０５８５号公報に記載の化合物が挙げられる。

[0123] また、ホスフィンとしては、例えば、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリス（２－エチルヘキシル）ホスフィン、トリフェニルホスフィン等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のホスフィンが挙げられる。

[0124] ホスファイトとしては、例えば、ジエチルハイドロゲンホスファイト、ビス（２－エチルヘキシル）ハイドロゲンホスファイト、ジラウリルハイドロゲンホスファイト、ジフェニルハイドロゲンホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリス（２－エチルヘキシル）ホスファイト等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のホスファイトが挙げられる。

[0125] チオエーテルとしては、例えば、２，２’－チオジグリコール酸、（エチレンジチオ）二酢酸、２，２’－（エチレンジチオ）ジエタノール、３，３’－チオジプロピオン酸、３，３’－チオジプロピオン酸ジメチル、３－ラウリルチオプロピオン酸等、特開２０１４－４０５８５号公報に記載のチオエーテルが挙げられる。

[0126] ラジカル重合抑制剤の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合には、本発明の硬化性組成物１００質量％中、０．０００５～１０質量％であることが好ましく、０．００１～５質量％であることがより好ましく、０．００２～３質量％であることが更に好まし

い。

[0127] （溶媒）

上記硬化性組成物（１）は、１種又は２種以上の溶媒を含むことにより、粘度調整、塗膜の厚さの調整が容易になる。

[0128] 溶媒としては、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）との相溶性の観点から、水酸基、エーテル構造、エステル構造、ケトン構造、アミド構造の少なくとも１つの構造を含む極性有機溶媒が好ましい。

[0129] 上記極性有機溶媒の具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のモノアルコール；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール；テトラヒドロフラン，ジオキサン等の環状エーテル；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテル；エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、３－メトキシブチルアセテート等のグリコールモノエーテルのエステル；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、３－メトキシプロピオン酸メチル、３－メトキシプロピオン酸エチル、３－エトキシプロピオン酸メチル、アセト酢酸メ

チル、アセト酢酸エチル等のアルキルエステル；アセトン、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；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、Ｎ－メチルピロリドン等のアミド等が挙げられる。

[0130] 溶媒の含有量は、用途や目的に応じて調整すればよく、含まなくともよいが、使用する場合には本発明の硬化性組成物の不揮発分総量１００質量部に対して、１～５００質量部であることが好ましく、２～４００質量部であることがより好ましく、３～３００質量部であることがさらにましい。なお、「不揮発分総量」とは、上記硬化性組成物において、硬化物を形成する成分（硬化物の形成時に揮発する溶媒等を除く）の総量を意味する。

[0131] 上記硬化性組成物（１）は、その使用目的、用途等に応じて、更に上記した以外の成分を含んでいてもよく、そのような成分としては例えば、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、抗菌剤、防カビ剤、消臭剤、チクソ剤、有機微粒子、染料、顔料、分散剤、艶消し剤、沈降防止剤、泡消剤、難燃剤、離型剤等が挙げられる。これらは公知のものから適宜選択して用いればよい。これらの含有量も公知の方法から適宜選択すればよい。

[0132] ＜硬化性組成物（２）＞

第２の本発明の硬化性組成物は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）とアミン化合物（ｘ２）の中和重合体（Ｘ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含むことを特徴とする。さらに極性有機溶媒を含むことが好ましい。このような第２の本発明の硬化性組成物を、以下、「硬化性組成物（２）」とも称する。硬化性組成物（２）もまた、優れた親水性と耐水性を有する硬化物を与えることができる。硬化性組成物（２）に含まれる各成分について説明する。

[0133] ［中和重合体（Ｘ）］

本発明における中和重合体（Ｘ）は、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）とアミン化合物（ｘ２）の中和物である。すべてのカルボン酸基が中和されてもよいし、一部の基が中和さ

れてもよい。また中和に用いる塩基としてはアミン化合物（ｘ２）を少なくとも含むが、２種以上でもよいし、他の塩基を含んでいてもよい。

[0134] 中和重合体（Ｘ）を得る方法としては、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を含む単量体成分を重合してからアミン化合物（ｘ２）を含む塩基と中和する方法（後中和法）、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を予めアミン化合物（ｘ２）を含む塩基と中和した単量体を含む単量体成分を重合する方法（先中和法）、の２種類が上げられ、いずれを用いてもよく、両方を用いてもよいが、少なくとも後中和法を含むことが好ましい。

[0135] （重合体（ｘ１））

ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）は、例えば、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を含む単量体成分を重合することにより得ることができる。硬化性組成物（２）において使用するラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）としては、上述した硬化性組成物（Ａ）において使用するラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）と同様の化合物が挙げられる。

上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）は、重合活性の観点から、（メタ）アクリロイル基及び／又は２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物を含むことが好ましく、重合体の溶媒溶解性やエポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）との相溶性が向上する観点から、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物を含むことがより好ましい。

[0136] 上記重合体（ｘ１）は、重合体の溶媒溶解性やエポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）との相溶性の向上、硬化物の親水性と耐水性のバランス調整の観点から、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位以外に、他のラジカル重合性単量体由来の構成単位を１種又は２種以上有することが好ましい。

[0137] 上記他のラジカル重合性単量体としては、上述の親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物、低粘度のラジカル重合性化合物が好まし

い。また、ラジカル重合性基を有する界面活性剤も好ましい。さらにこれらは単官能性のラジカル重合性単量体であることが好ましい。

[0138] 上記重合体（ｘ１）において、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位の含有割合は、重合体（ｘ１）の全構成単位１００質量％に対して、２０～８０質量％であることが好ましく、２５～７５質量％であることがより好ましく、３０～７０質量％であることが更に好ましい。

[0139] 上記重合体（ｘ１）の重量平均分子量は、硬化性組成物とした際の塗工しやすい粘度と、硬化物の耐水性とのバランスを取る観点から、０．５万～３０万であることが好ましく、０．７万～２０万であることがより好ましく、０．９万～１５万であることが更に好ましい。

上記重量平均分子量は、ＳＥＣ（サイズ排除クロマトグラフィー）法で測定して求められる。

[0140] 上記重合体（ｘ１）は、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）と、上記他のラジカル重合性単量体由来の構成単位を導入しうる化合物を含む単量体成分を重合することにより得ることができる。重合方法については、後述する硬化性組成物（２）の製造方法において説明する。

[0141] （アミン化合物（ｘ２））

上記アミン化合物（ｘ２）としては、上述した硬化性組成物（Ａ）におけるアミン化合物（ａ２）と同様の化合物が挙げられる。なかでも、アミン化合物（ｘ２）は、硬化物の親水性および耐水性を向上する観点から、トリスヒドロキシメチルアミノメタン、２－アミノ－２－メチル－１，３－プロパンジオール、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン等の水酸基を有するアミン化合物を含むことが好ましい。またエポキシ基やアルコキシシリル基が活性水素基と共有結合を形成する反応を促進する観点から、２－メチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、ジアザビシクロウンデセン、ジアザビシクロノネン、ジアザビシクロオクタン等のアミジン構造を有するアミンやビシクロ環状３級アミン構造を有するアミンをさらに含むことが好ましい。

[0142] 中和重合体（Ｘ）中のアミン化合物（ｘ２）の含有量としては、中和重合体（Ｘ）１００質量％中５～６０質量％であることが好ましく、１０～５０質量％であることがより好ましく、１５～４５質量％であることが更に好ましい。

[0143] 上記硬化性組成物（２）における上記中和重合体（Ｘ）の含有量は、硬化性組成物１００質量％中４～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましく、６～３０質量％であることが更に好ましい。

[0144] ［エポキシ化合物（Ｂ）］

上記硬化性組成物（２）におけるエポキシ化合物（Ｂ）としては、上述した硬化性組成物（１）におけるエポキシ化合物（Ｂ）と同様の化合物が挙げられる。上記硬化性組成物（２）におけるエポキシ化合物（Ｂ）の含有量としては、硬化性組成物１００質量％中４～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましく、６～３０質量％であることが更に好ましい。

[0145] ［シランカップリング化合物（Ｃ）］

上記硬化性組成物（２）におけるシランカップリング化合物（Ｃ）としては、上述した硬化性組成物（１）におけるシランカップリング化合物（Ｃ）と同様の化合物が挙げられる。上記硬化性組成物（２）におけるシランカップリング化合物（Ｃ）の含有量としては、硬化性組成物１００質量％中４～４０質量％であることが好ましく、５～３５質量％であることがより好ましく、６～３０質量％であることが更に好ましい。

[0146] ［極性有機溶媒］

中和重合体（Ｘ）を液状化し、且つエポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）と相溶化させるために、上記硬化性組成物（２）は、極性有機溶媒を含むことが好ましい。極性有機溶媒としては上述の水酸基、エーテル構造、エステル構造、ケトン構造、アミド構造の少なくとも１つの構造を含む極性有機溶媒が挙げられる。

中でも、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のモノアルコール；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール等のグリコール；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールモノエーテルのような、水酸基を有する極性有機溶媒が好ましい。

[0147] 上記硬化性組成物（２）における極性有機溶媒の含有量は、硬化性組成物１００質量％中４０～９５質量％であることが好ましく、５０～９０質量％であることがより好ましく、５５～８５質量％であることが更に好ましい。

[0148] 上記硬化性組成物（２）は、上述した中和重合体（Ｘ）、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）、極性有機溶媒以外に他の成分を含んでいてもよい。上記他の成分としては、上述した硬化性組成物（１）において記載される他の成分と同様のものが挙げられる。

[0149] 上記硬化性組成物（２）を製造する方法としては、特に限定されないが、重合中の反応液粘度を下げ温度制御を容易にする観点から下記の工程（１）及び（２）を含むことが好ましく、硬化物の性能を安定させる観点から下記の工程（３）及び（４）を含むことが好ましい。

（１）上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を含む単量体成分を重合して重合体（ｘ）を含む溶液を得る工程。

（２）上記重合体（ｘ）に上記アミン化合物（ｘ２）を添加し、中和して、上記中和重合体（Ｘ）を含む溶液を得る工程。

（３）エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を含む溶液を調製する工程。

（４）上記中和重合体（Ｘ）を含む溶液と上記エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を含む溶液とを混合する工程。

[0150] 工程（１）は、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を含む単量体

成分を重合して、ベースポリマーである重合体（ｘ）を含む溶液を得る工程である。

上記単量体成分は、上記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）以外に、上述の親水性の官能基あるいは構造を有するラジカル重合性化合物、低粘度のラジカル重合性化合物、ラジカル重合性基を有する界面活性剤等の、上記他のラジカル重合性単量体由来の構成単位を導入しうる化合物を含むことが好ましい。また、ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）を上記アミン化合物（ｘ２）で中和した単量体を含んでいてもよい。各種単量体の量は、重合体（ｘ）において所望の構成単位の含有割合となるように適宜調整するとよい。

[0151] 上記工程（１）において、上記単量体成分を重合する方法としては、特に限定されないが、上記単量体成分を溶媒中で熱重合する方法が好ましく、溶媒としては、上述の水酸基、エーテル構造、エステル構造、ケトン構造、アミド構造の少なくとも１つの構造を含む極性有機溶媒が好ましく挙げられる。重合開始剤としては、上述の有機過酸化物系開始剤やアゾ系開始剤などの熱ラジカル開始剤が好ましく挙げられる。また、特開２０１０－１６８５３９号公報に記載のように連鎖移動剤を併用することも好ましい。

[0152] 工程（２）では、上記工程（１）で得られた重合体（ｘ１）を含む溶液に上記アミン化合物（ｘ２）を添加し、中和して、上記中和重合体（Ｘ）を含む溶液を得る。中和反応は、上述の極性有機溶媒、好ましくは水酸基を有する極性有機溶媒の存在下で、上記重合体（ｘ１）と上記アミン化合物（ｘ２）を混合、撹拌することにより行うとよい。反応温度は、特に限定されず、例えば、１０～９０℃、好ましくは２０～８０℃である。

[0153] 上記重合体（ｘ１）に添加するアミン化合物（ｘ２）の量は、中和重合体（Ｘ）中において所望のアミン化合物（ｘ２）の含有量となるように適宜調整するとよい。

[0154] 工程（３）では、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を含む溶液を調製する。上記溶液の調製は、エポキシ化合物（Ｂ）

及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を溶媒中で混合する方法等が挙げられる。使用する溶媒としては、特に限定されないが、上述した極性有機溶媒を含むことが好ましい。

[0155] 工程（４）では、上記中和重合体（Ｘ）を含む溶液と上記エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を含む溶液とを混合する。硬化性組成物においてそれぞれの成分が所望の含有割合となるように適宜混合するとよい。上記混合は、公知の混合、分散の手段によって行うとよい。

[0156] ＜硬化物＞

本発明の硬化物は、上述した硬化性組成物（上記硬化性組成物（１）及び（２））を硬化させてなる。本発明の硬化物は、上記硬化性組成物の硬化物であり、親水性と耐水性に優れる。

硬化物が親水性であっても水溶性であると水や湿気との接触で容易に除去されてしまい実用性がないため、硬化物は非水溶性であることが必要である。ここで非水溶性に関しては、硬化物を２３℃の純水に１時間浸漬した時に、硬化物が水に溶解あるいは分散することなく原形を保っているか否かで判定する。原形を保っているか否かの判定は、目視で行う。

[0157] 親水性を判断する指標は種々あり、例えば呼気防曇性、温水あるいは熱水蒸気防曇性、水接触角、表面張力、表面自由エネルギー等が挙げられるが、簡便さと再現性の観点から呼気防曇性、水接触角が好ましい。本発明の非水溶性硬化物は、親水性の指標として少なくとも次のいずれかを満たすことが好ましい。

指標（Ｉ）呼気に対して防曇性を示す。

指標（ＩＩ）水接触角が５０°以下である。

[0158] 指標（Ｉ）

呼気に対して防曇性を示すか否かの判定は、次の方法により行う。すなわち、温度２３℃、湿度５０％の環境下において、硬化物の表面に対して垂直方向に５ｃｍ離れた位置から、３秒間息を吹きかけた際の硬化物の表面を目視にて観察し、曇りが生じなかった合に防曇性を示すとし、曇りが生じた場合

は防曇性を示さないと判断する。曇りが生じたか否かは、目視により判断する。

[0159] 指標（ＩＩ）

硬化物の水接触角の測定方法は、水滴（２μＬ）を硬化物表面に着滴させてから３分以内に接触角が５０°以下になるか否かで判定する。防汚性等が必要な用途では、水接触角は４０°以下であることが好ましく、３０°以下であることがより好ましく、特に超親水に分類される用途では、２０°以下であることが更に好ましい。水接触角は、液滴法で測定できる接触角計を用い、温度２３℃、湿度５０％の環境下、２μＬの水を滴下し、着滴後の液滴画像を元にθ／２法により静的接触角を算出する。

[0160] 曇りが生じるか否かを容易に視認できる場合は指標（Ｉ）で判定するのが好ましく、着色や艶消しを施した硬化物とした場合等、曇りを視認しにくい場合は指標（ＩＩ）で判定するのが好ましい。上記硬化物は、用途に応じて指標（Ｉ）又は指標（ＩＩ）のどちらかのみを満たすようにしてもよく、いずれをも満たすようにしてもよい。

[0161] 上記硬化性組成物（１）を硬化させる方法は、上記ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）をラジカル重合させる工程（以下、「ラジカル重合工程」と称する場合がある）、及び、加熱してエポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）を硬化性組成物中の活性水素基と反応させる工程（以下、「熱付加・縮合工程」と称する場合がある）を含む。上記ラジカル重合工程と熱付加・縮合工程の順序は問わず、どちらを先に行ってもよく、同時に行ってもよい。また、繰返し行ってもよい。

上記硬化性組成物（２）を硬化させる方法は、上記熱付加・縮合工程を含む。

[0162] 上記硬化性組成物（１）をラジカル重合させる方法としては、上記硬化性組成物（１）を加熱する方法、上記硬化性組成物（１）に活性エネルギー線を照射する方法、又は、これらを組み合わせが挙げられる。加熱又は活性エネルギー線の照射は、１段階で行ってもよく、２段階に分けて行っていてもよ

い。加熱と活性エネルギー線の照射の両方を行う場合、これらは同時に行ってもよいし、別々に行ってもよい。

加熱又は活性エネルギー線の照射を行う場合、上記硬化性組成物（１）は、ラジカル重合開始剤を含むことが好ましい。

[0163] 上記ラジカル重合工程における加熱温度は、ラジカル重合開始剤の有無や種類、含有量、用途に応じて適宜選択すればよいが、熱ラジカル開始剤を用いる場合は、好ましくは４０～１６０℃であり、より好ましくは５０～１５０℃であり、更に好ましくは６０～１４０℃である。

[0164] 上記活性エネルギー線としては、通常用いられるものを使用することができ、ガンマ線、Ｘ線、紫外線、可視光線、赤外線等の電磁波や、電子線、中性子線、陽子線等の粒子線等が挙げられる。これらの中では、エネルギーの強さ、エネルギー線の発生装置等の点から、ガンマ線、Ｘ線、紫外線、可視光線、電子線が好ましく、紫外線、可視光線、電子線がより好ましく、紫外線が最も好ましい。光ラジカル開始剤を用いない場合は、ガンマ線、Ｘ線、電子線等のエネルギーの強い活性エネルギー線を用いるのが好ましく、光ラジカル開始剤を用いる場合には、紫外線、可視光線等の、エネルギーは比較的弱いが発生が容易で経済的な活性エネルギー線を好ましく用いることができる。

[0165] 上記硬化性組成物（１）のラジカル重合は、酸素によるラジカル重合阻害を抑制する観点から、低酸素濃度下で行うことが好ましい。低酸素濃度下とするには、硬化性組成物表面に窒素やアルゴン等の不活性ガスを吹き流す、不活性ガスを充填した密閉容器中に硬化性組成物を設置する、硬化性組成物を減圧可能な密閉容器中に設置して減圧する、硬化性組成物表面に硬化後に離型可能なカバーフィルムを密着させる等の方法が挙げられる。

[0166] 上記硬化性組成物（１）の熱付加・縮合工程における加熱温度は、ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）の種類、含有量、用途に応じて適宜選択すればよいが、４０～１７０℃、より好ましくは７０～１６０℃、更に好ましくは９０

～１５０℃である。加熱時間としては加熱温度に応じて選択すればよく特に限定されないが、３０秒以上１２０分以下が好ましく、より好ましくは１分以上９０分以下、さらに好ましくは３分以上６０分以下である。

[0167] 上記硬化性組成物（２）の熱付加・縮合工程における加熱温度は、中和重合体（Ｘ）、エポキシ化合物（Ｂ）、シランカップリング化合物（Ｃ）、極性有機溶媒の種類、含有量、用途に応じて適宜選択すればよいが、４０～１７０℃、より好ましくは７０～１６０℃、更に好ましくは９０～１５０℃である。加熱時間としては加熱温度に応じて選択すればよく特に限定されないが、３０秒以上１２０分以下が好ましく、より好ましくは１分以上９０分以下、さらに好ましくは３分以上６０分以下である。

[0168] ＜硬化物を有する物品＞

本発明はまた、上述した硬化物を表面に有する物品でもある。上述した硬化物を得るための硬化性組成物を、基材の表面に塗布して、上述した方法で硬化物を得ることにより、親水性と耐水性に優れた硬化膜を有する物品が得られる。

[0169] 上記基材の種類や形状としては特に制限されず、用途や目的に応じて適宜選択すればよい。基材の種類としては具体的には例えば、ガラス、鉄、ステンレス、アルミニウム等の無機基材；シリコーン樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、フッ素樹脂、アルキド樹脂、アミノアルキド樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、スチレン－ブタジエン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリフェニレンオキシド樹脂、ポリスルフォン樹脂、ポリフェニレンスルホン樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、尿素樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン－アクリル樹脂、セルロース系樹脂、天然ゴム等のイソプレン系樹脂、カゼイン等のタンパク質系樹脂等の有機基材；が挙げられる。

[0170] なお上記硬化性組成物を塗布する基材の表面上には、密着性向上プライマー

、着色塗料、反射防止層、ガスバリア層、透明導電層等の機能層が設けられていたり、コロナ放電処理やフレーム処理、プラズマ処理等の表面処理が施されたりしていてもよい。

[0171] 上記硬化性組成物を塗布する方法としては基材の種類や形状に応じて適宜選択すればよく特に制限はないが、具体的には例えば、スプレー吹き付け法、フローコーティング法、ロールコート法、刷毛塗り法、ディップコーティング法、スピンコーティング法、スクリーン印刷法、キャスティング法、グラビア印刷法、及びフレキソ印刷法等が挙げられる。

[0172] 上記硬化性組成物を塗布した後、必要に応じて、乾燥等を行い、上述した硬化方法を行うことにより、基材上に親水性の硬化膜を良好に形成することができる。

[0173] 上記物品における硬化物の膜厚は、特に限定されず、目的又は用途に応じて適宜選択すればよいが、汎用装置を用い平滑で均一な塗膜を形成するためには、好ましくは０．５～３０μｍであり、より好ましくは１～２０μｍであり、更に好ましくは２～１５μｍである。

[0174] ＜用途＞

本発明の硬化性組成物、硬化物、及び物品は、眼鏡、ヘルメット、浴室用鏡、自動車用ランプ、エアコンディショナー用熱交換器、カメラレンズ、内視鏡等の日用品、建材、輸送機器、家電、精密電子機器から医療用機器に至る様々な分野で利用できる。また、エポキシ化合物及び／又はシランカップリング化合物と活性水素基との反応による各種の耐久性向上を活かし、親水コーティング以外の各種のコーティング（脆いフィルムの割れ防止コーティング、加飾フィルムの保護コーティング、位相差調整コーティング等）、プライマー、シーリング、接着剤、封止材、粘着剤、各種方式の立体造形（インクジェット、ＳＬＡ、ＤＬＰ）、熱可塑成形、熱硬化成形、ホットメルト接着、光学フィルム、レンズ、電子部品、プリプレグ、歯科材料、塗料、印刷インク、繊維処理剤、微細加工用レジスト材料等、様々な用途に適用することができる。

実施例

[0175] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は「質量部」を、「％」は「質量％」を意味するものとする。

[0176] 本実施例において、行った測定方法及び評価方法は、以下のとおりである。

＜２－アリルオキシメチルアクリル酸の定量＞

ラジカル重合抑制剤としてヒドロキノンモノメチルエーテルを０．０４％（液全量に対して）及び２，２’－（エチレンジチオ）ジエタノールを０．０６％（液全量に対して）含む、純度が９６．５％の２－アリルオキシメチルアクリル酸を用意した。なお、純度は下記キャピラリー電気泳動システムで測定した。

－測定装置－

キャピラリー電気泳動システム　Ａｇｉｌｅｎｔ　７１００　（アジレント・テクノロジー（株））

－測定条件－

バックグランド吸収剤によるインダイレクト吸収法で測定した。

キャピラリー：バブルセルフューズドシリカキャピラリー（内径７５μｍ×全長８０．５ｃｍ）

泳動液：陰イオン分析用泳動液（ｐＨ＝８．２）

印加電圧：－２０ｋＶ

－定量方法－

面積比を元にした内部標準法（内部標準物質：プロピオン酸ナトリウム）で定量した。

標準試料の作成：プロピオン酸ナトリウム及び定量対象物質（カルボン酸イオンのナトリウム塩）を重水に溶解して^{1}Ｈ－ＮＭＲでモル比を定量した後、更に超純水で希釈したものを検量線作成用の標準試料とした。

測定用試料の作成：プロピオン酸ナトリウム水溶液及び被験試料を秤量し、０．１規定の水酸化ナトリウム水溶液および超純水で希釈したものを、測定

用試料とした。

[0177] ＜耐水性＞

（積層体の作製）

実施例１～９については、硬化性組成物をバーコーターＮｏ．４を用いて１００μm厚のＰＥＴフィルム（ルミラーフィルムＴ６０、東レ（株））上に塗布し、乾燥膜厚が８～９μｍの未硬化塗膜を得た。ベルトコンベア式ＵＶ照射装置（高圧水銀ランプ、照度１５０ｍＷ／ｃｍ^2、窒素雰囲気下）を用いて、塗布面に積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるようＵＶ照射した。フィルムをガラス板上にクリップで固定し、１３０℃のオーブンに入れ３０分間加熱した後、オーブンから取り出してクリップをはずし、ＰＥＴフィルム上に硬化層が形成された積層体を得た。

実施例１０、１１については、バーコーターＮｏ．３を用いて硬化性組成物を塗布し、乾燥膜厚が５～６μｍの未硬化塗膜としたこと以外は、実施例１～９と同様にして積層体を得た。

比較例１～５については、バーコーターＮｏ．４を用いて、硬化性組成物を１００μm厚のＰＥＴフィルム（ルミラーフィルムＴ６０、東レ（株））上に塗布し、７０℃に加熱したホットプレート上で１分間乾燥して、乾燥膜厚が約５μｍの未硬化塗膜を得た。次いで、ベルトコンベア式ＵＶ照射装置（高圧水銀ランプ、照度１５０ｍＷ／ｃｍ^2、窒素雰囲気下）を用いて、塗布面に積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}となるようＵＶ照射し、ＰＥＴフィルム上に硬化層が形成された積層体を得た。

[0178] （耐水性評価）

上記で得られた積層体を被験物品として用いた。上記被験物品を２３℃のイオン交換水に２４時間浸漬した後、被験物品を引上げた。イオン交換水を入れた洗瓶を用いて表面に純水をかけ流した後、室温で風乾した。風乾した後の表面を目視で観察し、表面（硬化物）の外観において、全く変化がないものを「○」、溶解して消失している、部分的に膨潤や剥がれが見られる等、原形を維持できていないものや、原形を保ってはいるが白化しているものを

「×」とした。

[0179] ＜耐水試験後の呼気防曇性＞

上記耐水性試験を行った被験物品について、温度２３℃、湿度５０％の環境下で、被験物品の表面から５ｃｍ離れた位置から、呼気を被験物品の表面に３秒吹きかけ、曇りが生じなかったものを「○」、生じたものを「×」とした。

[0180] ＜耐水試験後の水接触角＞

耐水試験を行った被験物品について、接触角計としてＭＳＡ　Ｆｌｅｘ（ＫＲＵＥＳＳ製）を用い、被験物品の表面に水滴が着滴してから３０秒後及び３分後の接触角を下記条件で測定した。

測定温度：２３℃、湿度５０％

純水の滴下量：２μＬ

測定値の算出：被験物品表面の任意の３か所について、θ／２法で静的接触角を測定し、その平均値を水接触角とした。

[0181] ＜耐水試験後の鉛筆硬度＞

耐水試験を行った被験物品について、電動式鉛筆硬度試験機を用い、荷重７５０ｇで鉛筆硬度を測定した。

[0182] （実施例１）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００９ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０４ｇ、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン０．５２ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、メトキシポリエチレングリコールアクリレート（ＮＫエステル　ＡＭ－２３０Ｇ、新中村化学（株））１．３８ｇを加え均一になるまで攪拌した。室温に戻してから、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．８５ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が２のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８５０、ナガセケムテックス（株））０．８５ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒド

ロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．１５ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の塗布液（硬化性組成物）を得た。なお表１に示した略号が表す物質は、表２のとおりである。

調製した硬化性組成物を用いて前述のように被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0183]（実施例２）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００７ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０４ｇ、酸化亜鉛０．１０ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン０．３４ｇを加え均一になるまで攪拌した。室温に戻してから、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．８２ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））１．３２ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０９ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0184]（実施例３）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００７ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０４ｇ、酸化亜鉛０．１０ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエ

チル）エチレンジアミン０．３４ｇを加え均一になるまで攪拌した。室温に戻してから、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．８２ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が２のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８５０、ナガセケムテックス（株））０．６０ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が１３のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８４１、ナガセケムテックス（株））０．７１ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０９ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0185]（実施例４）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００７ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０４ｇ、酸化亜鉛０．１１ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン０．３１ｇを加え均一になるまで攪拌した。室温に戻してから、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．８２ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．３３ｇ、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル０．２６ｇ（デナコール　ＥＸ－３２１、ナガセケムテックス（株））、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．３３ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１３ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒ

ｅｓｉｎｓ社）０．０９ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0186]（実施例５）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００７ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０４ｇ、酸化亜鉛０．１１ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、Ｎ，Ｎ’－ビス（２－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン０．３１ｇを加え均一になるまで攪拌した。室温に戻してから、２－エチルヘキシルアクリレート０．１４ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．７７ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．３５ｇ、グリセロールポリグリシジルエーテル０．１８ｇ（デナコール　ＥＸ－３１３、ナガセケムテックス（株））、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ｊＥＲ　ＹＸ８０００、三菱ケミカル（株））０．１８ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．３５ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１４ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０９ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0187]（実施例６）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．８５ｇ、アクリル酸０．１８ｇ、酸化亜鉛０．１３ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、氷浴で冷却しながらジアリルアミン０．４８ｇを添加し攪拌した。室温に戻してから、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．４０ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．７９ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．３２ｇ、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ｊＥＲＹＸ８０００、三菱ケミカル（株））０．３２ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．４０ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１６ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．１１ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0188]（実施例７）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．８５ｇ、アクリル酸０．１８ｇ、酸化亜鉛０．１３ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、氷浴で冷却しながらジアリルアミン０．４８ｇを添加し攪拌した。室温に戻してから、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．４０ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート０．７９ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリ

メトキシシラン０．３２ｇ、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ｊＥＲ　ＹＸ８０００、三菱ケミカル（株））０．３２ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．４０ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１６ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．１１ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0189]（実施例８）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．６９ｇ、アクリル酸０．３４ｇ、酸化亜鉛０．１９ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、氷浴で冷却しながらジアリルアミン０．４６ｇを添加し攪拌した。室温に戻してから、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．３７ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート０．６４ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．３０ｇ、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ｊＥＲ　ＹＸ８０００、三菱ケミカル（株））０．３０ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．３７ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１５ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４

、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．１０ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0190]（実施例９）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、メタノール０．２ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．６９ｇ、アクリル酸０．３４ｇ、酸化亜鉛０．１９ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した後、氷浴で冷却しながらジアリルアミン０．４６ｇを添加し攪拌した。室温に戻してから、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．３７ｇ、３－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート０．６４ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．３０ｇ、水添ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂（ｊＥＲ　ＹＸ８０００、三菱ケミカル（株））０．３０ｇ、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が９のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８３０、ナガセケムテックス（株））０．３７ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１５ｇを加え攪拌し均一化した。最後に１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．１０ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が９０質量％超の硬化性組成物を得た。

実施例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0191]（実施例１０）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００３ｇ、トリスヒドロキシメチルアミノメタン０．２０ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．４９ｇ、メタノール０．６ｇを秤量し、５０℃に加温しながら固体が完全に溶解するまで攪拌した後、室温に戻してから、３－アミノプロピルトリメトキシシラン０．３０ｇを加え攪拌した。次に、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．８１ｇ、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．６５ｇ、テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー０．６５ｇ（ＭＫＣシリケート　ＭＳ５１、三菱ケミカル（株））、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１６ｇ、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０６ｇを加え、攪拌し均一化した。別途、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．２０ｇ、ジアザビシクロウンデセン０．２１ｇ、酢酸エチル０．４０ｇをスクリュー管に秤量し、振り混ぜて均一化した後、０．３８ｇを採取し、先に調製した硬化性組成物が入っているスクリュー管に添加し、攪拌した。孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が約８０質量％の硬化性組成物を得た。

調製した硬化性組成物を用いて上述のように被験物品を作製し、耐水試験後の呼気防曇性、耐水試験後の水接触角、耐水試験後の鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0192]（実施例１１）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００３ｇ、トリスヒドロキシメチルアミノメタン０．３７ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．４５ｇ、メタノール０．６ｇを秤量し、５０℃に加温しながら固体が完全に溶解するまで攪拌した後、室温に戻した。次に、４－ヒドロキシブチルアクリレート０．４８ｇ、グリセロールモノメタクリレート０．３２ｇ、３－グリシジルオキシプロピ

ルトリメトキシシラン０．５８ｇ、テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー０．７７ｇ（ＭＫＣシリケート　ＭＳ５１、三菱ケミカル（株））、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が１３のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８４１、ナガセケムテックス（株））０．１３ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．１３ｇ、１－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Ｏｍｎｉｒａｄ　１８４、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０６ｇを加え、攪拌し均一化した。別途、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．２０ｇ、ジアザビシクロウンデセン０．２１ｇ、酢酸エチル０．４０ｇをスクリュー管に秤量し、振り混ぜて均一化した後、０．３８ｇを採取し、先に調製した硬化性組成物が入っているスクリュー管に添加し、攪拌した。孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、有効成分の含有量が約８０質量％の硬化性組成物を得た。

実施例１０と同様にして被験物品を作製し、耐水試験後の呼気防曇性、耐水試験後の水接触角、耐水試験後の鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0193]（比較例１）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、超純水１．５ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０３ｇ、アクリル酸０．５０ｇ、酸化亜鉛０．５７ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した。室温に戻した後、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０６４ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌してから孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、溶媒（水）の含有量が約４５質量％の硬化性組成物を得た。

調製した硬化性組成物を用いて上述のように被験物品を作製し、耐水試験後

の呼気防曇性、耐水試験後の水接触角、耐水試験後の鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0194] （比較例２）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００４ｇ、超純水１．５５ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．６２ｇ、アクリル酸０．９１ｇ、酸化亜鉛０．６９ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した。室温に戻した後、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０６１ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌してから孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、溶媒（水）の含有量が約４５質量％の硬化性組成物を得た。

比較例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。結果を表１に示した。

[0195] （比較例３）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００３ｇ、超純水１．１ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．６２ｇ、アクリル酸０．９１ｇ、水酸化マグネシウム０．４９ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した。室温に戻した後、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０５１ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌してから孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、溶媒（水）の含有量が約４５質量％の硬化性組成物を得た。

比較例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性評価を行ったところ、耐水性が良好ではなかったため、他の評価を行えなかった。

[0196] （比較例４）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００５ｇ、超純水１．９ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．６２ｇ、アクリル酸０．９１ｇ、ポリエチレンイミン（Ｋ－８５、（株）日本触媒）を秤量し、室温で透明になるまで攪拌した。その後、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０５８ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、溶媒（水）の含有量が約４５質量％の硬化性組成物を得た。

比較例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性評価を行ったところ、耐水性が良好ではなかったため、他の評価を行えなかった。

[0197]（比較例５）

攪拌子を入れたスクリュー管に、フッ素系界面活性剤（フタージェント２１５Ｍ、（株）ネオス）０．００５ｇ、超純水２．０ｇ、２－アリルオキシメチルアクリル酸０．４４ｇ、アクリル酸１．０８ｇ、酸化亜鉛０．７３ｇを秤量し、５０℃に加温しながら透明になるまで攪拌した。室温に戻した後、グリセロールモノメタクリレート０．５２ｇ、２－ヒドロキシ－１－［４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－２－メチル－１－プロパノン（Ｏｍｎｉｒａｄ　２９５９、ＩＧＭ　Ｒｅｓｉｎｓ社）０．０７８ｇを加え、粉末が溶解するまで攪拌した後、孔径０．４５μｍのメンブレンフィルターで濾過し、有効成分が表１に示したような重量比で、溶媒（水）の含有量が約４５質量％の硬化性組成物を得た。

比較例１と同様にして被験物品を作製し、耐水性評価を行ったところ、耐水性が良好ではなかったため、他の評価を行えなかった。

[0198]

[0199]

[表1]

				実施例											比較例				
				1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3	4	5
硬化性組成物の有効成分（数値は質量比）	(A)	陰イオン	AIO	21.7	28.0	28.0	30.5	28.3	20.6	20.6	17.7	17.7	16.3	15.3	50.8	29.1	35.0	25.7	16.3
			AA						4.4	4.4	8.9	8.9			25.6	43.9	52.9	38.8	41.0
		陽イオン	Zn		2.3	2.3	2.8	2.6	2.7	2.7	4.1	4.1			23.6	27.0			22.7
			Mg														12.1		
			PEI															35.4	
			EAD	11.5	9.7	9.7	9.7	9.0											
			DAA						12.3	12.3	12.3	12.3							
			Tris										5.9	11.0					
			APTMS										8.7						
			DABU										2.9	2.9					
		小計		33.2	40.0	40.0	43.0	39.9	40.0	40.0	43.0	43.0	33.8	29.2	100	100	100	99.9	80.0
	(B)	2EO-PGE		18.4		17.0													
		9EO-PGE			37.0		10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0							
		13EO-PGE				20.0								3.8					
		TMP-PGE					8.0												
		GL-PGE						5.0											
		HBPA-PGE						5.0	8.0	8.0	8.0	8.0							
		LPEG-GE					4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.7	3.8					
	(B)・(C)	TMSP-GE					10.0	10.0	8.0	8.0	8.0	8.0	18.9	17.0					
	(C)	TMSP-A		18.4	23.0	23.0	25.0	22.0	20.0		17.0								
		TMSP-M								20.0		17.0							
		MS51											18.9	22.7					
	その他	MPEG-A		30.0															
		2EHA						4.0											
		4HBA							10.0	10.0	10.0	10.0	23.6	14.2					
		GLMM												9.4					20.0
		F-215M		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
		Omr-189		3.3	2.5	2.5	2.7	2.6	2.8	2.8	2.8	2.8	1.7	1.9					
		Omr-2959													3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
硬化物評価	耐水性			○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
	没水1日	呼気防曇		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	試験不可	試験不可	試験不可
		水接触角	30秒後	47	27.9	19.4	22.5	8.7	9.1	20.5	27.6	33.1	28.0	9.7	69.8	65.1			
			3分後	31	12.1	10.8	13.2	6.0	7.2	11.3	14.3	19.5	11.2	2.8	65.3	63.8			
		鉛筆硬度		F	H	2H	3H	2H	2H	H	2H	H	2H	H	H	2H			

[表2]

略号	物質
AIO	2－アリルオキシメチルアクリル酸イオン
AA	アクリル酸イオン
Zn	亜鉛イオン
Mg	マグネシウムイオン
PEI	プロトン化されたポリエチレンイミン（エポミンSP－300、（株）日本触媒）
EAD	プロトン化されたN，N’－ビス（2－ヒドロキシエチル）エチレンジアミン
DAA	プロトン化されたジアリルアミン
Tris	プロトン化されたトリスヒドロキシメチルアミノメタン
APTMS	プロトン化された3－アミノプロピルトリメトキシシラン
DABU	プロトン化されたジアザビシクロウンデセン
2EO-PGE	ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が2のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　EX－850、ナガセケムテックス（株））
9EO-PGE	ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が9のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　EX－830、ナガセケムテックス（株））
13EO-PGE	ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が13のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　EX－841、（ナガセケムテックス（株））
TMP-PGE	トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（デナコール　EX－321、ナガセケムテックス（株））
GL-PGE	グリセロールポリグリシジルエーテル（デナコール　EX－313、ナガセケムテックス（株））
HBPA-PGE	水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂（jER　YX8000、三菱ケミカル（株））
LPEG-GE	ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　EX－171、ナガセケムテックス（株））
TMSP-GE	3－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン
TMSP-A	3－（トリメトキシシリル）プロピルアクリレート
TMSP-M	3－（トリメトキシシリル）プロピルメタクリレート
MS51	テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー（MKCシリケート　MS51、三菱ケミカル（株））
MPEG-A	メトキシポリエチレングリコールアクリレート（NKエステル　AM－230G、新中村化学（株））
2EHA	2－エチルヘキシルアクリレート
4HBA	4－ヒドロキシブチルアクリレート
GLMM	グリセロールモノメタクリレート
F-215M	フッ素系界面活性剤（フタージェント215M、（株）ネオス）
Omr-189	1－ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（Omnirad　184、IGM　Resins社）
Omr-2959	2－ヒドロキシ－1－［4－（2－ヒドロキシエトキシ）フェニル］－2－メチル－1－プロパノン（Omnirad　2959、IGM　Resins社）

[0200] 表１及び２より、実施例の塗布液（組成物）は、耐水性と親水性に優れた硬化膜を形成することができることが確認された。また、実施例の塗布液を用いて得られた硬化膜は、硬度にも優れていた。

[0201] （実施例１２）

（製造工程１）ベースポリマーの合成

攪拌翼、冷却管、温度計、窒素導入管を付した１００ｍＬ反応容器に、２－アリルオキシメチルアクリル酸６．２１ｇ、４－ヒドロキシブチルアクリレート３．２０ｇ、アクリロイルモルフォリン２．５６ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル７．３０ｇ、メタノール３．９２ｇを仕込み、０．５ｍＬ／分で窒素を流しながら、室温で３０分間攪拌した。オイルバスで反応容器を加熱し、還流がかかり内温が８７℃に達したことを確認してから、ペンタエリスリトール　テトラキス（３－メルカプトブチレート）の３０％溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル）０．４３ｇ、及びｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートの１０％溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル）０．２６ｇを、この順に反応容器に添加し重合を開始した。内温が９０℃±３℃となるように加熱を調整しながら、プロピレングリコールモノメチルエーテル６．０ｇを６０分かけて滴下した。重合開始６０分後に、２－アリルオキシメチルアクリル酸１．０９ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１２．０ｇを添加した。内温が８７℃に戻ってからｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキサノエートの１０％溶液（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテル）０．５１ｇを添加し、９０分間加熱を続けた後、室温まで冷却した。内容物を含む反応容器の重量を測定し、有効成分濃度（内容物総重量中の、２－アリルオキシメチルアクリル酸、４－ヒドロキシブチルアクリレート、アクリロイルモルフォリン、ペンタエリスリトール　テトラキス（３－メルカプトブチレート）の仕込み合計量の割合）が３０．２％のベースポリマー溶液を得た。

[0202] （製造工程２－１）Ａ液の調製

攪拌子を入れたスクリュー管に、ベースポリマー溶液１．５０ｇ、プロピレングリコールモノメチルエーテル１．１４ｇ、プロピレングリコール１．３４ｇ、ジアザビシクロウンデセン０．０８４ｇ、トリスヒドロキシメチルアミノメタン０．１３４ｇを秤量し、均一になるまで６０℃で攪拌した後、室温に戻しＡ液を得た。

[0203] （製造工程２－２）Ｂ液の調製

攪拌子を入れたスクリュー管に、３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン０．１１ｇ、テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー０．１１ｇ（ＭＫＣシリケート　ＭＳ５６、三菱ケミカル（株））、ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が４のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－８２１、ナガセケムテックス（株））０．０２２ｇ、ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　ＥＸ－１７１、ナガセケムテックス（株））０．０２２ｇ、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＝２／１（重量比）混合液０．４８ｇを秤量し、均一になるまで室温で攪拌しＢ液を得た。

[0204]（製造工程３）

攪拌子を入れたスクリュー管にＡ液０．８８ｇ及びＢ液０．６１ｇを秤量し、３分間攪拌して、有効成分濃度が１８．２％の硬化性組成物を得た。

[0205] 攪拌開始３０分後に、上記で得られた硬化性組成物（Ａ液とＢ液の混合物）をバーコーターＮｏ．８を用いて１２５μｍ厚のＰＥＴフィルム（ルミラーフィルムＴ６０、東レ（株））上に塗布後、１２０℃のホットプレート上に置いて３０分間加熱し、ＰＥＴフィルム上に膜厚約３μｍの硬化層が形成された積層体（被験物品）を得た。

[0206]（没水前の評価）

防汚性：被験物品の硬化層に黒色インキのマジックで印（×）をつけた。印上に純水を載せ、３分後に紙ワイパーで拭いて印を消去できれば○、できなければ×とした。

[0207]（没水後の評価）

実施例１と同様に、没水１日後の外観変化（耐水性）、呼気防曇性、水接触角、鉛筆硬度を評価した。

上記の各評価結果を硬化性組成物の構成成分の質量比とともに表３に示した。なお表３に示した略号が表す構造あるいは物質は、表４のとおりである。

[0208]（実施例１３～１６）

表３に示したような構成成分の質量比で、且つ有効成分濃度が１８．２％の

硬化性組成物となるように、（製造工程２－２）における各成分の種類と秤量、及び（製造工程３）におけるＡ液とＢ液の秤量を変更したこと以外は、実施例１２と同様にして被験物品を作製し各評価を行った。結果を表３に示した。

[0209] [表3]

				実施例				
				12	13	14	15	16
ベースポリマーの構成成分（数値は質量比）		AIOA		55.0	55.0	55.0	55.0	55.0
		4HBA		25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
		AMOR		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
		MT		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硬化性組成物の有効成分（数値は質量比）	(D)	AIO		18.2	18.2	18.2	18.2	18.9
		AIOA		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
		4HBA		8.7	8.7	8.7	8.7	9.0
		AMOR		6.9	6.9	6.9	6.9	7.2
		MT		0.3	0.3	0.3	0.3	0.4
		Tris		10.5	10.5	10.5	10.5	10.9
		DABU		6.6	6.6	6.6	6.6	6.8
		小計		52.0	52.0	52.0	52.0	54.0
	(B)	4EO-PGE		4.0				
		GL-PGE			4.0			
		TMP-PGE				4.0		
		NPG-PGE					4.0	
		2EO-PGE						3.0
		LPEG-GE		4.0	4.0	4.0	4.0	3.0
	(B)・(C)	TMSP-GE		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
	(C)	MS56		20.0	20.0	20.0	20.0	20.0
硬化物評価	没水前	防汚性		○	○	○	○	○
	没水後	外観変化		○	○	○	○	○
		呼気防曇		○	○	○	○	○
		水接触角	30秒後	38.6	47.6	40.1	38.7	39.0
			3分後	34.2	42.4	36.5	34.0	34.6
		鉛筆硬度		F	HB	HB	F	H

[0210]

[表4]

略号	物質
AIOA	ポリマー中の2-アリルオキシメチルアクリル酸由来の構造
4HBA	ポリマー中の4-ヒドロキシブチルアクリレート由来の構造
AMOR	ポリマー中のアクリロイルモルフォリン由来の構造
MT	ポリマー中のペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）由来の構造
AIO	カルボン酸イオン化されたポリマー中の2-アリルオキシメチルアクリル酸由来の構造
Tris	プロトン化されたトリスヒドロキシメチルアミノメタン
DABU	プロトン化されたジアザビシクロウンデセン
2EO-PGE	ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が2のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　EX-850、ナガセケムテックス（株））
4EO-PGE	ポリエチレングリコール鎖の平均繰返数が4のポリエチレングリコールジグリシジルエーテル（デナコール　EX-821、ナガセケムテックス（株））
TMP-PGE	トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル（デナコール　EX-321、ナガセケムテックス（株））
GL-PGE	グリセロールポリグリシジルエーテル（デナコール　EX-313、ナガセケムテックス（株））
NPG-PGE	ネオペンチルグリコールポリグリシジルエーテル（デナコール EX-211、ナガセケムテックス（株））
LPEG-GE	ラウリロキシポリエチレングリコールグリシジルエーテル（デナコール　EX-171、ナガセケムテックス（株））
TMSP-GE	３－グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン
MS56	テトラメトキシシランの加水分解・重縮合オリゴマー（MKCシリケート　MS56、三菱ケミカル（株））

[0211] 表３及び４より、実施例１２～１６の硬化性組成物から形成された硬化膜も耐水性と親水性に優れ、また防汚性にも優れていることが確認された。

請求の範囲

[請求項1] ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）とアミン化合物（ａ２）の中和物であるラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含み、

該ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）又は該アミン化合物（ａ２）のうち少なくとも一種類の炭素数が５以上である

ことを特徴とする硬化性組成物。

[請求項2] 前記ラジカル重合性カルボン酸アミン塩化合物（Ａ）のラジカル重合性基が、（メタ）アクリロイル基、及び／又は、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基であることを特徴とする請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）由来の構成単位を有する重合体（ｘ１）とアミン化合物（ｘ２）の中和重合体（Ｘ）と、エポキシ化合物（Ｂ）及び／又はシランカップリング化合物（Ｃ）とを含むことを特徴とする硬化性組成物。

[請求項4] 前記ラジカル重合性カルボン酸化合物（ａ１）が、（メタ）アクリロイル基、及び／又は、２－（メタ）アリルオキシメチルアクリロイル基を有する化合物であることを特徴とする請求項３に記載の硬化性組成物。

[請求項5] 前記アミン化合物（ｘ２）は、水酸基を有するアミン化合物を含むことを特徴とする請求項３に記載の硬化性組成物。

[請求項6] 請求項１～５のいずれかに記載の硬化性組成物の硬化物。

[請求項7] 請求項６に記載の硬化物を表面に有することを特徴とする物品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023339

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 59/40(2006.01)i; ***C08F 290/06***(2006.01)i
FI: C08G59/40; C08F290/06

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)

C08G59/00-59/72; C08F6/00-246/00; 283/01; 290/00-290/14; 299/00-301/00

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-293266 A (CELANESE CORP.) 24 December 1986 (1986-12-24) claim 1, page 2, upper right column, lines 3-5, page 3, lower right column, lines 10-20, page 4, upper left column, lines 9-19, page 5, upper right column, lines 3-12, page 5, lower right column, lines 4-11, page 6, upper left column, line 10 - lower right column, line 9, page 7, lower left column, lines 2-20, examples 1-2, 6	3-7
A		1-2
X	JP 58-079006 A (TOA GOSEI KAGAKU KOGYO K.K.) 12 May 1983 (1983-05-12) claim 1, page 2, upper right column, line 18 - lower left column, line 1, page 3, upper left column, lines 3-6, page 3, lower right column, line 15 - page 4, upper left column, line 4, example 4	3-6
A		1-2, 7
A	JP 2012-107208 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 June 2012 (2012-06-07) entire text	1-7

✓ 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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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
08 August 2024	**20 August 2024**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2024/023339

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 04-065421 A (CHUO RIKA KOUGIYOU K.K.) 02 March 1992 (1992-03-02) entire text	1-7
A	JP 10-028928 A (NKK CORP.) 03 February 1998 (1998-02-03) entire text	1-7
A	JP 2016-094605 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS INC.) 26 May 2016 (2016-05-26) entire text	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/023339

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 61-293266 A	24 December 1986	US 4623680 A claim 1, page 1, column 1, lines 6-8, page 2, column 3, lines 4-14, page 2, column 3, lines 23-33, page 2, column 4, lines 45-52, page 3, column 5, lines 11-22, page 3, column 5, line 45 – column 6, line 41, page 4, column 7, lines 34-58, examples 1-2, 6 EP 204511 A2 CA 1262980 A	
JP 58-079006 A	12 May 1983	(Family: none)	
JP 2012-107208 A	07 June 2012	JP 2016-166233 A US 2013/0197123 A1 entire text WO 2012/046787 A1 EP 2626374 A1 TW 201215625 A CN 103154052 A KR 10-2013-0126604 A	
JP 04-065421 A	02 March 1992	US 5264468 A entire text	
JP 10-028928 A	03 February 1998	(Family: none)	
JP 2016-094605 A	26 May 2016	JP 2014-512425 A US 2012/0237774 A1 entire text WO 2012/125240 A2 EP 2686364 A2 CN 103443160 A KR 10-2014-0002757 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023339

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08G 59/40(2006.01)i; C08F 290/06(2006.01)i
FI: C08G59/40; C08F290/06

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））

C08G59/00-59/72; C08F6/00-246/00; 283/01; 290/00-290/14; 299/00-301/00

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	１９７１－２０２４年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２４年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２４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）

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	JP 61-293266 A (セラニーズ・コーポレーション) 24.12.1986 (1986-12-24) [請求項１]、第２頁右上欄第３～５行目、第３頁右下欄第１０～２０行目、第４頁左上欄第９～１９行目、第５頁右上欄第３～１２行目、第５頁右下欄第４～１１行目、第６頁左上欄第１０行目～同頁右下欄第９行目、第７頁左下欄第２～２０行目、実施例１～２、６	3-7
A		1-2
X	JP 58-079006 A (東亞合成化学工業株式会社) 12.05.1983 (1983-05-12) [請求項１]、第２頁右上欄第１８行目～同頁左下欄第１行目、第３頁左上欄第３～６行目、第３頁右下欄第１５行目～第４頁左上欄第４行目、実施例４	3-6
A		1-2,7
A	JP 2012-107208 A (株式会社日本触媒) 07.06.2012 (2012-06-07) 全文	1-7
A	JP 04-065421 A (中央理化工業株式会社) 02.03.1992 (1992-03-02) 全文	1-7

☑ 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
“D”　国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
08.08.2024	20.08.2024

名称及びあて先

日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）

藤井　明子 4J 5813

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2024/023339

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 10-028928 A (日本鋼管株式会社) 03.02.1998 (1998-02-03) 全文	1-7
A	JP 2016-094605 A (エア プロダクツ アンド ケミカルズ インコーポレイテッド) 26.05.2016 (2016-05-26) 全文	1-7

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/023339

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 61-293266 A	24.12.1986	US 4623680 A [請求項１]、第１頁第１欄第６～８行目、第２頁第３欄第４～１４行目、第２頁第３欄第２３～３３行目、第２頁第４欄第４５～５２行目、第３頁第５欄第１１～２２行目、第３頁第５欄第４５行目～同頁第６欄第４１行目、第４頁第７欄第３４～５８行目、実施例１～２、６ EP 204511 A2 CA 1262980 A	
JP 58-079006 A	12.05.1983	（ファミリーなし）	
JP 2012-107208 A	07.06.2012	JP 2016-166233 A US 2013/0197123 A1 全文 WO 2012/046787 A1 EP 2626374 A1 TW 201215625 A CN 103154052 A KR 10-2013-0126604 A	
JP 04-065421 A	02.03.1992	US 5264468 A 全文	
JP 10-028928 A	03.02.1998	（ファミリーなし）	
JP 2016-094605 A	26.05.2016	JP 2014-512425 A US 2012/0237774 A1 全文 WO 2012/125240 A2 EP 2686364 A2 CN 103443160 A KR 10-2014-0002757 A	